ZUR KENNTNIS EINIGER REAKTIONEN IN FLÜSSIGEM AMMONIAK

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Dr. J.B.Pd.TRIPATHI

Indien

1962

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548012_0048

Z U R K E N N T N I S E I N I G E R R E A K T I O N E N

I N F L Ü S S I G E M A M M O N I A K

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Dr. J.B.Pd.TRIPATHI

Indien

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Referenten:

1. Herr Prof. Dr. P.W. Schenk
2. Herr Prof. Dr. K.F. Jahr

Tag der mündlichen Prüfung: 21. 6.1962
Tag der Promotion: 25. 7.1962

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

	Seite
Einleitung	1
Problemstellung	6

T E I L I

A. Beschreibung der Apparatur	11
B. Experimenteller Teil	14
1. a) Darstellung von Siliciumdiimids	14
b) Extraktion des Ammonchlorids mit fl. NH_3	15
c) Analysenmethoden	16
d) Tensimetrischer Abbau	17
e) Eigenschaften des Siliciumdiimids	24
2. a) Ammonolyse des Arsentrichlorids	25
b) Analyse des Produktes	27
c) Tensimetrischer Abbau	27
d) Eigenschaften des Arsen-III-imids	33
3. a) Ammonolyse des Antimontrichlorids	34
b) Analyse des Produktes	34
c) Eigenschaften des Produktes	36
4. a) Ammonolyse des Wismutchlorids	36
b) Analyse des Produktes	36
c) Eigenschaften des $BiCl_3 \cdot 3NH_3$	38
C. Diskussion	39

T E I L II

Titration von $SiCl_4$ in fl. NH_3 mit Kaliumamid	45
a) Beschreibung der Apparatur	46
b) Methode zum Einfüllen oxidfreien Kaliums	50
c) Darstellung einer Kaliumamidlösung	51
d) Durchführung der Messung	53
e) Rücktitration des überschüssigen KNH_2 mit NH_4Cl in fl. NH_3	61

f) Titration von BCl_3 in fl. NH_3 mit KNH_2 64
g) Titration von PCl_3 in fl. NH_3 mit KNH_2 68
h) Titration von $AsCl_3$ in fl. NH_3 mit KNH_2 72
Theoretischer Teil 76

T E I L III

Darstellung der Imidosilikate 82
A. Beschreibung der Apparatur 83
B. Experimenteller Teil 85
a) Darstellung von Natriumamid 85
b) Reaktion zwischen $NaNH_2$ und $Si(NH)_2$ 86
c) Darstellung von KNH_2 87
d) Reaktion zwischen KNH_2 und $Si(NH)_2$ 87
e) Allgemeine Eigenschaften der Imidosalze 88
f) Röntgenuntersuchungen 88
C. Diskussion 92

Zusammenfassung 96
Literaturverzeichnis 97

E I N L E I T U N G

Flüssiges Ammoniak ist ein interessantes Lösungsmittel und kann in mehreren Fällen an die Stelle von Wasser treten. Der Parallelismus zwischen beiden ist wohlbekannt und ist besonders in den U.S.A. erschöpfend untersucht worden. Entsprechend den modernen Anschauungen gehorcht die Dissoziation des NH_3 folgender Gleichung:

$$2\ NH_3 \rightleftharpoons (NH_4)^+ + (NH_2)^-$$

verglichen mit der Dissoziation des Wassers

$$2\ H_2O \rightleftharpoons (H_3O)^+ + (OH)^-.$$

Der Charakter mehrerer Reaktionen in fl. NH_3 und dessen niedrige spezifische Leitfähigkeit zeigen, daß das Ionen-Produkt des fl. NH_3 viel kleiner, als das des Wassers ist. Die Konstanten für NH_3 und Wasser sind:

$$K_{NH_3} = \left[NH_4^+\right]\left[NH_2^-\right] \cong 1{,}9 \cdot 10^{-33} \qquad \text{bzw.}$$

$$K_{H_2O} = \left[H_3O^+\right]\left[OH^-\right] \cong 1{,}0 \cdot 10^{-14}.$$

Daraus schon geht hervor, daß die "Ammonolyse" nicht so stark verläuft wie die "Hydrolyse", wenn ein und dieselbe Substanz einmal mit NH_3 und zum anderen mit Wasser behandelt wird.

Der Begriff Ammonolyse E.C.FRANKLIN[1] soll jene Reaktionen kennzeichnen, die in flüssigem NH_3 analog zu denen in Wasser ablaufen; das bedeutet die Zersetzung eines Salzes in eine Ammono-Säure und eine Ammono-Base.
Eine Anzahl von ammonolytischen Reaktionen sind bekannt und einige von ihnen werden in der präparativen Chemie weitgehend

herangezogen. Während des Ablaufs dieser Reaktionen ist die Möglichkeit einer Ammonolyse meist gegeben und sollte immer in Betracht gezogen werden; jedoch hängt das Ausmaß des Verlaufs einer Ammonolyse dabei von mehreren Faktoren ab:

a) dem Ionen-Produkt des fl. NH_3,
b) der relativen Stärke der betrachteten Säuren und Basen,
c) dem Verhältnis von NH_3 zur Menge der Substanz, die der Ammonolyse unterworfen werden soll,
d) den Löslichkeiten der zu ammonolysierenden Substanz und der Endprodukte,
e) der Temperatur (da das Ionen-Produkt mit der Temperatur ansteigt).

Durch Entfernung einer der Komponenten, die durch die Reaktion gebildet werden, kann das Ausmaß der Ammonolyse gefördert werden. So kann die einfache Extraktion eines löslichen Produkts mit fl. NH_3 die Reaktion zum Abschluß bringen, auch kann das Ammonium-Ion durch Zusatz von Amid oder umgekehrt zerstört werden:

$$NH_4^+ + NH_2^- \longrightarrow 2\ NH_3.$$

Lösliche Metalle wie z.B. K, Rb, Cs usw. können zur Entfernung des Ammonium-Ions entsprechend der Gleichung herangezogen werden:

$$NH_4^+ + \bar{e} \longrightarrow NH_3 + \tfrac{1}{2}\ H_2.$$

Obschon eine Anzahl von Reaktionen zwischen NH_3 und anorganischen Substanzen, besonders Halogeniden, untersucht worden ist, so ist ein großer Teil der Arbeit nicht so durchgeführt worden, daß man daraus klar ersehen könnte, ob die Ammonolyseprodukte die entsprechenden Amide, Imide, Nitride oder ein Gemisch aller darstellen. In der einschlägigen Literatur finden sich viele Hinweise auf die Existenz von Ammonolyseprodukten, die durch Behandeln eines Halogenids bzw. Sulfids mit NH_3 entstanden sind, wobei die Reaktionen entweder mit den Komponenten in reinem Zustand oder in einem inerten Lösungsmittel wie z.B. Äther, Aceton usw. durchgeführt wurden. Der Verfasser war insbesonders an der Reaktion von $SiCl_4$ und NH_3 interessiert. Die Reaktion zwischen $SiCl_4$ und gasförmigen NH_3 ist von PERSOZ[2], P.SCHÜTZENBERGER[3] und BESSON[4] untersucht worden, die in diesem Zusammenhang von

einer weißen Substanz der Zusammensetzung $SiCl_4 \cdot 6\ NH_3$ berichten. Die Bildung von Siliciumdiimid aus $SiCl_4$ und NH_3 ist von L.GATTERMANN[5] erwähnt worden. Nach F.LENGFELD[6] soll die Verbindung, die von PERSOZ[2] u.a. erhalten wurde, ein Gemisch von $Si(NH)_2$ und NH_4Cl sein. Als $SiCl_4$-Dämpfe zusammen mit H_2 als Trägergas durch fl. NH_3 geleitet und das entstandene Produkt im geschlossenen Rohr mit fl. NH_3 bei 80-90°C gewaschen wurde, erhielt man eine Cl-freie Substanz, die nach M.BLIX und W.WIRBELAUER[7] als $Si(NH)_2$ ausgewiesen wurde.
Eine definierte Menge von $SiCl_4$ wurde mit einem Überschuß an NH_3 bei -50°C in einer geschlossenen Apparatur zur Reaktion gebracht und der erhaltene Niederschlag mit fl. NH_3 gewaschen. Aus dem Verhältnis der Komponenten schlossen E.VIGOUROUX und C.HUGOT[8] auf $Si(NH_2)_4$ entsprechend folgender Gleichung:

$$SiCl_4 + 8\ NH_3 \longrightarrow Si(NH_2)_4 + 4\ NH_4Cl.$$

Die Verbindung zersetzt sich bei 0° unter Bildung von $Si(NH)_2$, doch findet die vollständige Zersetzung bei 120° statt. Im Vakuum erfolgt eine schnelle Umwandlung.

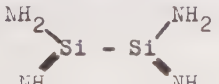
Im Gegensatz zu den Ergebnissen von E.VIGOUROUX und C.HUGOT[8] wurde von A.STOCK und F.ZEIDLER[9] angegeben, daß bei der Reaktion von $SiCl_4$ mit fl. NH_3 kein Siliciumtetramid entsteht, sondern daß auch bei niedriger Temperatur Diaminoiminomonosilan $Si(NH_2)_2NH$ gebildet wird, das sich dann später in Siliciumdiimid umwandelt. Die Reaktion wird durch folgende Gleichungen wiedergegeben:

$$SiCl_4 + 7\ NH_3 \longrightarrow Si(NH_2)_2NH + 4\ NH_4Cl\ ,$$
$$Si(NH_2)_2NH \longrightarrow Si(NH)_2 + NH_3\ .$$

Die Reaktion zwischen Si_2Cl_6 und fl. NH_3 ist sehr ausführlich von R.SCHWARZ und W.SEXAUER[10] bei niedriger Temperatur untersucht worden. Danach soll die doppelte Zersetzung unter Bildung von NH_4Cl und Bisamidoimidodisilan (in der polymerisierten Form) ablaufen:

$$Si_2Cl_6 + 10\ NH_3 \longrightarrow 6\ NH_4Cl + Si_2N_4H_6,$$

das heißt, daß eine Silicium-Stickstoffverbindung entstanden ist, die eine Si - Si - Bindung enthält:



Als die Temperatur auf -10° erhöht wurde, zersetzte sich die Substanz in Triimidosilan $(Si_2N_3H_3)_x$ (in der polymerisierten Form) und gab ein Mol NH_3 ab.
In letzter Zeit wurde die Reaktion von $SiCl_4$ und NH_3 von M.BILLY[11] mit dem Ergebnis untersucht, daß auch bei niedriger Temperatur eine Aufnahme von nur 6 NH_3 auf ein Mol $SiCl_4$ stattfindet und daß das Reaktionsprodukt ein Gemisch von $Si(NH)_2$ und 4 NH_4Cl darstellt. Das Siliciumdiimid soll im Vakuum bis 600° stabil sein.

O.GLEMSER und P.NAUMANN[12] stellten $Si(NH)_2$ aus $SiCl_4$ und NH_3 her und untersuchten dessen thermische Zersetzung. Im Gegensatz zu BILLY[11] fanden sie, daß sich die Substanz bei 400° in $Si_3(NH)_3N_2$ und NH_3 zersetzt. Die einander widersprechenden Ergebnisse, die bei der Ammonolyse von $SiCl_4$ erhalten wurden, sind nicht auf jene Reaktion beschränkt, sondern werden auch bei den Halogeniden der 5. Hauptgruppe beobachtet. C.HUGOT[13] untersuchte die Reaktion zwischen AsX_3 (X = Cl, Br, J) und fl. NH_3, wusch die Ammonolyseprodukte mit fl. NH_3 und stellte fest, daß bei -40° bis -30° eine halogenfreie Substanz entstand, von der er mit Sicherheit annahm, daß sie Arsenamid $As(NH_2)_3$ darstellt. Nach seinen Untersuchungen soll es ein grau-weißes Pulver sein, unlöslich in fl. NH_3, das sich bei 0° langsam zu zersetzen beginnt. Die vollständige Zersetzung soll danach bei 60° wie folgt ablaufen:

$$2\ As(NH_2)_3 \longrightarrow As_2(NH)_3 + 3\ NH_3.$$

Die Verbindung $As_2(NH)_3$ ist im Vakuum bis zu 100° stabil und zersetzt sich erst bei 250° in Arsennitrid und Ammoniak. Die Reaktion zwischen AsJ_3 und fl. NH_3 ist von H.REMY und G.TIEDEMANN[14] untersucht worden. Das bei Raumtemperatur erhaltene Produkt war jodfrei, doch entsprach seine Analyse nicht der Formel $As_2(NH)_3$. Die Verbindung enthielt weniger Stickstoff als für Arsenimid berechnet und deshalb wurde von ihnen eine empirische Formel mit gebrochenen Indices angegeben.

Die Reaktion zwischen $SbCl_3$ und NH_3 wurde von A.NAUMANN[15] studiert und die Verbindung $SbCl_3 \cdot 3\ NH_3$ mitgeteilt. Sie ist in Wasser wegen Hydrolyse unlöslich, löslich in HCl und schmilzt beim Erhitzen unter Abgabe von Ammoniak. Später

wurde eine gründliche Untersuchung von R.SCHWARZ und A.JEANMAIRE[16] ausgeführt, nach denen ein definiertes Ammoniakat nicht gebildet wird, die Ammonolyse jedoch entsprechend:

$$SbCl_3 + 3\ NH_3 \longrightarrow Sb(NH)Cl + 2\ NH_4Cl$$

abläuft. Sie kondensierten NH_3 auf $SbCl_3$ und fanden, obwohl sie das entstandene Produkt fünfzigmal wuschen, noch 1% Cl. Bei der Reaktion von $BiCl_3$ und NH_3 entstanden nach DÉHÉRAIN[17] und A.NAUMANN[15] zwei definierte Ammoniakate, nämlich $BiCl_3 \cdot 2\ NH_3$ und $BiCl_3 \cdot 3\ NH_3$, die beim Erhitzen Ammoniak abgeben. Dagegen untersuchte MUIR[18] das Verhalten von $BiBr_3$ und RAMMELSBERG[19] das von BiJ_3 mit NH_3. Da ihre Methoden nicht exakt waren, sind die Ergebnisse nicht zuverlässig.

Eine vollständige und gründliche Untersuchung der verschiedenen Halogenide des Bi wurde von R.SCHWARZ und H.STRIEBICH[20] vorgenommen. Sie teilten mit, daß beim Einwirken von Bi-Halogeniden auf NH_3 keine Ammonolyse stattfindet, dagegen erwähnten sie verschiedene Additionsverbindungen, von denen sie einige auf Grund des chemischen und physikalischen Verhaltens als Einlagerungsverbindungen definierten. Sie wurden mit Hilfe von Modellen diskutiert.
Folgende Ammoniakate wurden von den Verfassern identifiziert:

<u>Einlagerungs-Verbindungen:</u> $BiCl_3 \cdot 12{,}5\ NH_3$; $BiBr_3 \cdot 18{,}5\ NH_3$ $BiBr_3 \cdot 14\ NH_3$; $BiBr_3 \cdot 3\ NH_3$; $BiJ_3 \cdot 22\ NH_3$; $BiJ_3 \cdot 12{,}5\ NH_3$ $BiJ_3 \cdot 12\ NH_3$; $BiJ_3 \cdot 4\ NH_3$; $BiJ_3 \cdot 3\ NH_3$; $BiJ_3 \cdot 2\ NH_3$ und

<u>Anlagerungs-Verbindungen:</u> $BiCl_3 \cdot NH_3$; $BiCl_3 \cdot 0{,}5\ NH_3$; $BiBr_3 \cdot 1{,}5\ NH_3$; $BiBr_3 \cdot 0{,}5\ NH_3$.

P R O B L E M S T E L L U N G

Die kurze Literaturübersicht, wie sie als Einführung in die Erscheinung der Ammonolyse der Halogenide des Si, As, Sb und Bi dargelegt wurde, macht deutlich, daß die Ammonolyseprodukte, die von den verschiedenen Autoren gewonnen wurden, voneinander abweichen. Es schien daher notwendig, diese Reaktionen unter allen möglichen Vorsichtsmaßnahmen zu überprüfen. Somit stellt die Reaktion von NH_3 mit $SiCl_4$ bei -70° den ersten Teilschritt dieser Arbeit dar. Die Reaktionsprodukte, die dabei erhalten wurden, sollten nach Auswaschen mit fl. NH_3, dem tensimetrischen Abbau unterworfen werden, um klarzustellen, nach welcher der drei folgenden Gleichungen der Umsatz erfolgte:

1) $SiCl_4 + 8\ NH_3 \longrightarrow \underset{I}{Si(NH_2)_4} + 4\ NH_4Cl,$

2) $SiCl_4 + 7\ NH_3 \longrightarrow \underset{II}{Si(NH_2)_2NH} + 4\ NH_4Cl,$

3) $SiCl_4 + 6\ NH_3 \longrightarrow \underset{III}{Si(NH)_2} + 4\ NH_4Cl.$

Weiterhin ist von Interesse, welche von den drei Verbindungen, nämlich Siliciumtetramid(I), $Si(NH_2)_4$; Siliciumimidodiamid(II), $Si(NH_2)_2NH$; oder Siliciumdiimid(III), $Si(NH)_2$ bei niedrigen Temperaturen existiert.

Das nächste Halogenid, das in die Untersuchungen mit einbezogen werden sollte, war $AsCl_3$. Hierbei war es ebenfalls interessant zu prüfen, nach welcher der drei denkbaren Gleichungen (a-c) die Reaktion abläuft.

a) $AsCl_3 + 6\ NH_3 \longrightarrow As(NH_2)_3 + 3\ NH_4Cl,$

b) $AsCl_3 + 5\ NH_3 \longrightarrow As(NH_2)NH + 3\ NH_4Cl,$

c) $2\ AsCl_3 + 9\ NH_3 \longrightarrow As_2(NH)_3 + 6\ NH_4Cl.$

Schließlich sollte das Verhalten des $SbCl_3$ und des $BiCl_3$ unter ähnlichen Bedingungen untersucht werden.

2) Wie eingangs erwähnt, ist das Ammonolysevermögen des fl. NH_3 schwach im Vergleich zur analogen Erscheinung des Wassers. Deshalb sind viele Salze schwacher Säuren in

fl. NH_3 völlig stabil. Weiterhin ist die Protonenaffinität des fl. NH_3 stärker als die des Wassers, sodaß danach erwartet werden sollte, daß die Bildung von Ammoniumsalzen in fl. NH_3 viel stärker in Erscheinung tritt als der analoge Vorgang der Hydroxoniumsalzbildung im wässrigen Medium. Unter Berücksichtigung dieser beiden Eigenschaften des fl. NH_3 wäre es sehr interessant, die Existenz der Ammono-Salze zu untersuchen, die durch Einwirken von Ammono-Säuren auf Ammono-Basen in fl. NH_3 gebildet werden.

Eine einzige nicht sehr eingehende Arbeit, die über Ammono-Salze veröffentlicht wurde, ist die von E.C.FRANKLIN[1] über Kaliumammonosilikat. Er stellte Siliciumamid durch Ammonolyse von $SiBr_4$ dar und setzte es unter Rühren einer Lösung von KNH_2 in fl. NH_3 aus. Dabei resultierte ein Produkt, dessen Zusammensetzung ungefähr der Formel N≡Si-NHK entsprach. Somit wurde in dieser Arbeit ebenfalls damit begonnen, die Reaktion von $Si(NH)_2$ und KNH_2 zu untersuchen, was im zweiten Teil (dieser Arbeit) beschrieben wird. Diese Reaktion verläuft analog der der Hydroxide und Oxide der Nichtmetalle mit KOH im wässrigen Medium. Ein weiterer interessanter Gesichtspunkt für diese Arbeit war eine Konduktometrische Untersuchung der Reaktion von KNH_2 mit BCl_3, PCl_3 und $AsCl_3$, wobei die Reaktionsteilnehmer in fl. NH_3 gelöst bzw. suspendiert waren.

3) Nachdem die Existenz des Kaliumimidosilikates in fl. NH_3 bei $-60^{\circ}C$ sicher nachgewiesen war, tauchte naturgemäß die Frage auf, ob es nicht möglich wäre, das System $Si(NH)_2$-$NaNH_2$ und $Si(NH)_2$ - KNH_2 analog dem System SiO_2 - NaOH bzw. SiO_2 - KOH zu untersuchen. Über Oxosilikate ist erschöpfend geforscht worden, wie zahlreiche Literaturstellen beweisen[21]. In letzter Zeit wurden sowohl die Thiosilikate der Schwermetalle von L.CAMBI und G.G.MONSELISE[22),23)] als auch die der Alkali- sowie Erdalkalimetalle von A.WEISS und G.ROCKTÄSCHEL[24)] in die Untersuchungen mit einbezogen. Darüber hinaus wurden ternäre Nitride wie Li_5SiN_3 von R.JUZA, H.H. WEBER und E.M.SIMON[25)] durch Erhitzen der entsprechenden Nitride dargestellt. Dagegen wurden die Imidosilikate praktisch

nicht bearbeitet, sodaß es berechtigt erscheint, das Verhalten von $NaNH_2$ bzw. KNH_2 gegenüber $Si(NH)_2$ zu studieren und die Ergebnisse im dritten Teil der vorliegenden Arbeit darzulegen.

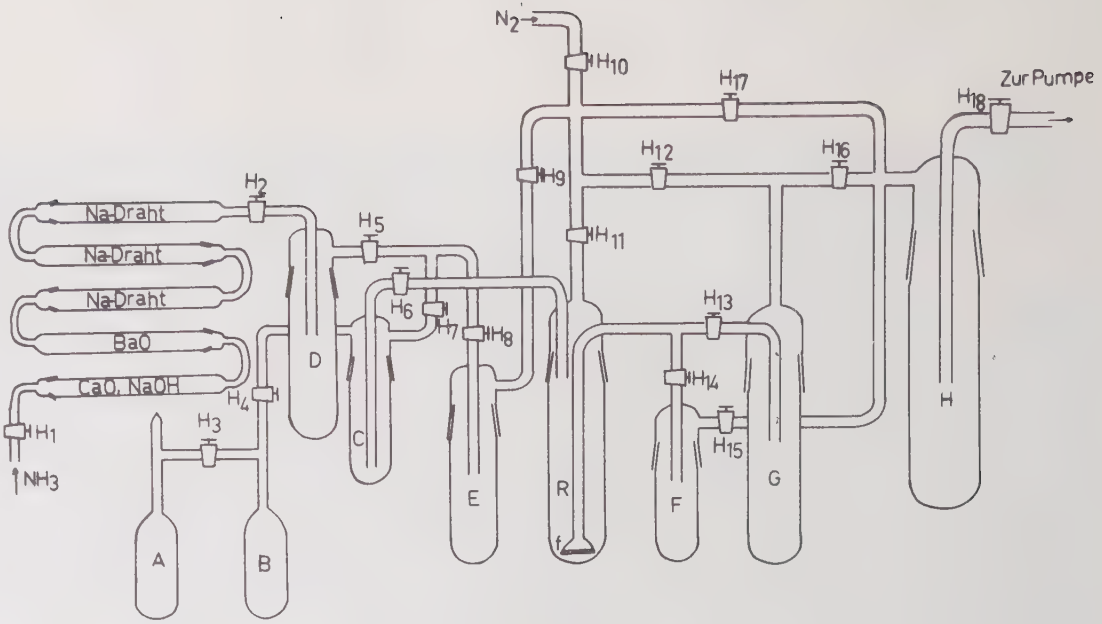
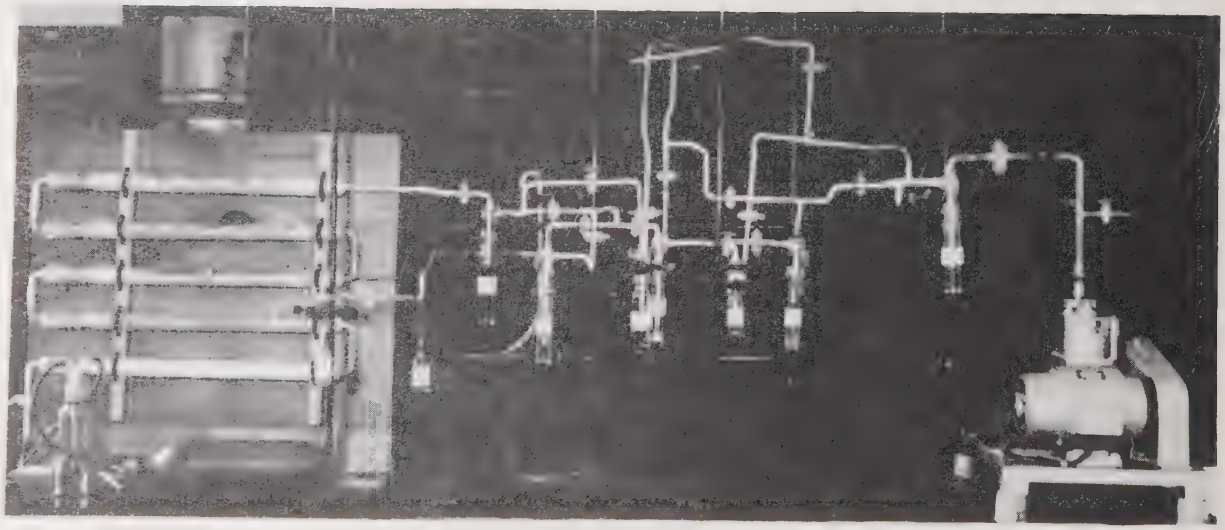


Abb.1

Apparatur zur Darstellung von Siliciumdiimid



[illegible] Apparatur für die Hydrolyse von Siliciumtetrachlorids

Abb. 1a

T E I L I

A. B E S C H R E I B U N G D E R A P P A R A T U R

Die überaus große Empfindlichkeit der Ammonolysenprodukte von Säurehalogeniden gegenüber Luft und Feuchtigkeit, machte es erforderlich, eine Apparatur zu konstruieren, die es gestattete, beides fern zu halten. Bei dieser Konstruktion standen die Gefäße E, F und G mit dem Hauptreaktionsgefäß R in Verbindung. Sie konnten jedoch auch auf einem anderen Weg evakuiert bzw. mit N_2 gefüllt werden, sodaß dabei, wie auch bei ihrer Entfernung die Vorgänge in R unbeeinflußt blieben. Das erwies sich für die Reinheit der dargestellten Substanz als notwendig. Die Apparatur ist aus Abb.1, S.9 ersichtlich.

Aus der Bombe strömt das NH_3 über eine Trockenanlage, die mit CaO, NaOH, BaO und Na-Draht beschickt war, in das Vorratsgefäß D, wo es über einigen Na-Stückchen+ kondensiert wurde und aus dem es nach R überdestilliert werden konnte. Das $SiCl_4$ befand sich in der Ampulle A, von wo es zuerst nach Ampulle B und dann nach Gefäß C destilliert werden konnte. Das Gefäß E wurde für inerte Lösungsmittel wie z.B. Äther oder Aceton benötigt, die ebenfalls entsprechend getrocknet wurden. Somit konnte das absolut trockene Lösungsmittel direkt in Gefäß C kondensiert werden. Der Dampfdruck der Lösung ist hoch genug, um sie vom Gefäß C zum Hauptreaktionsgefäß R hinüber zu drücken. Dort wird die Temperatur durch ein Kältebad auf -75 C gehalten. Kurz oberhalb des Gefäßbodens von R befand sich ein Sinterglasfilter "f" aus Jena-Glas "G3". Von hier aus führte eine Verbindung nach G, wo das Filtrat gesammelt werden konnte. Aus dem Gefäß G konnte das NH_3 durch die Hähne H_{12} und H_{11} nach R zurückdestilliert werden. Von Zeit zu Zeit wurde ein Teil des Filtrats im Gefäß F durch Öffnen des

---

+ Es erwies sich als unbedingt notwendig, das kondensierte NH_3 nochmals über Na zu destillieren um sicher alle Feuchtigkeitsspuren auszuschließen.

Hahnes H_{14} entnommen und auf Cl-Ionen geprüft. Das $Si(NH)_2$ fand sich am Boden des Reaktionsgefäßes R. Das zusätzliche Gefäß H wurde während der Versuchsdauer mit fl. Luft gekühlt, um ein Eindringen von Feuchtigkeit von der Pumpe her zu verhindern. Es diente ferner dazu, etwaiges überschüssiges $SiCl_4$ bzw. NH_3 zu kondensieren. Durch den Hahn H_{10} konnte im Bedarfsfalle Reinstickstoff, der über H_2SO_4 und P_4O_{10} getrocknet wurde, in die Anlage gelassen werden. Zur Erzeugung des Vakuums diente eine L E Y B O L D - Ölpumpe "S 2" in Verbindung mit einer Hg-Dampfstrahlpumpe. In der Zeichnung nicht gezeigt.

Für die tensimetrischen Untersuchungen der Ammonolyseprodukte wurde die Apparatur von G.F.HÜTTIG[26] etwas modifiziert, siehe Abb.2. Ob die Kolben K_1 bzw. K_2 oder beide gebraucht wurden, hing von der Menge Substanz ab, die in R_1 vorhanden war. Der Aufbau des Tensimeters ergibt sich aus den Zeichnungen und bedarf daher keiner weiteren Beschreibung.

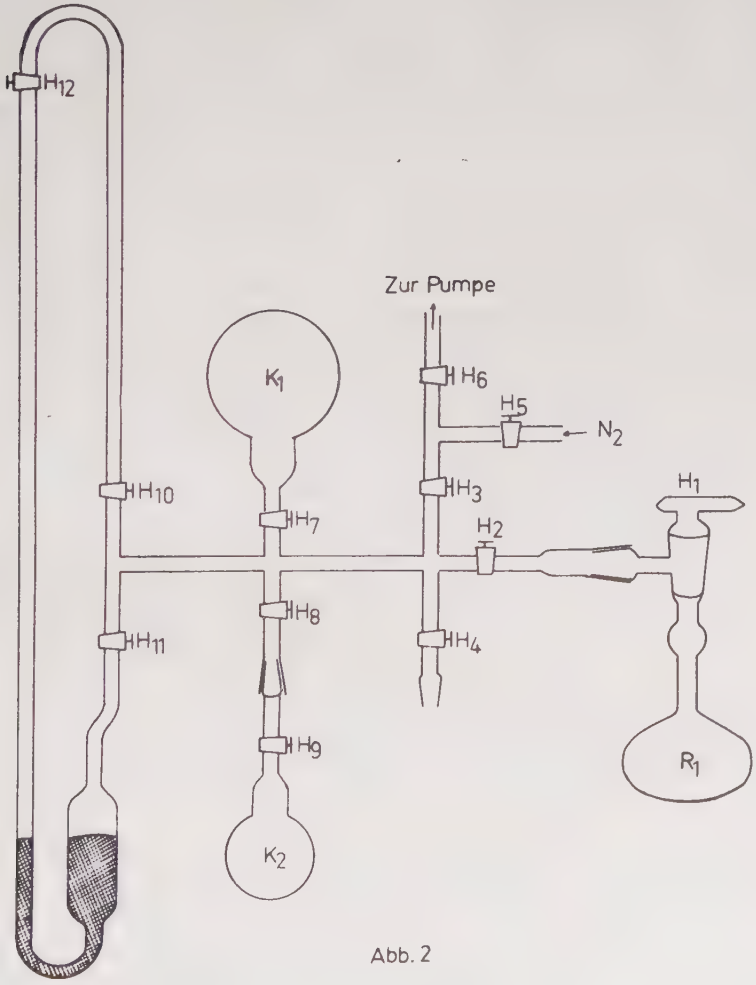


Abb. 2

Tensimeter

B. E X P E R I M E N T E L L E R T E I L

a) Darstellung von Siliciumdiimid:

Zuerst wurde die Apparatur (Siehe Abb.1, S.9) evakuiert und mit Stickstoff gefüllt. Die Ampulle A wurde am oberen Ende abgeschnitten und zur Hälfte mit $SiCl_4$ gefüllt und zugeschmolzen. Die Gefäße D und E wurden mit fl. Luft gekühlt und die Hähne H_1, H_2, H_5, H_{11}, H_{12}, H_{16} und H_{18} geöffnet, die anderen Hähne blieben geschlossen. Das Ammoniakgas wurde aus der Bombe durch die Trockenanlage zum Gefäß D geleitet und dort kondensiert. Sobald D fast zur Hälfte mit flüssigem Ammoniak gefüllt war, wurden die Hähne H_1, H_2 und H_5 geschlossen und die Apparatur evakuiert. Die Ampulle A wurde mit fl. Luft gekühlt und durch Öffnen+ der Hähne H_3, H_4, H_6, H_{11}, H_{12}, H_{16} und H_{18} evakuiert. Getrockneter Äther, (destilliert über Na-Metall) wurde am Vortage in das Gefäß E zusammen mit etwas Na-Metall gegeben. Nach Kühlen mit fl. Luft, wurde durch Öffnen des Hahnes H_8 evakuiert. Die Hähne H_8 und H_{18} wurden geschlossen, die Ampulle A erwärmt und etwas $SiCl_4$ im Gefäß n kondensiert. Der Hahn H_4 ist jetzt geschlossen und die Ampulle B mit fl. Luft gekühlt. Als etwa 2 ml $SiCl_4$ in der Ampulle B kondensiert waren, wurden die Hähne H_3, H_6 und H_7 geschlossen und der Hahn H_4 geöffnet. Das Gefäß C und die Ampulle A wurden mit fl. Luft gekühlt, und die Ampulle B erwärmt. Nachdem etwa 1 ml $SiCl_4$ nach C überdestilliert war, wurde der Hahn H_4 geschlossen, der Hahn H_3 geöffnet und $SiCl_4$ von der Ampulle B nach A zurückdestilliert. Der Hahn H_3 wurde geschlossen und die Ampulle A entfernt, danach wurde B noch einmal evakuiert und mit N_2++ gefüllt. Jetzt wurden die

---

+ Wenn nicht anders in dieser Beschreibung erwähnt, bleiben alle Hähne der Anlage geschlossen.

++ In diesem Zustand ist es nötig, die Ampulle A zu entfernen, die Ampulle B zu evakuieren und mit N_2 nachzufüllen. Anderenfalls reagiert der $SiCl_4$-Dampf mit dem Hahnfett und macht die Hähne daher gebrauchsunfähig.

Hähne H_4 und H_6 geschlossen, die Hähne H_7 und H_8 geöffnet und das Gefäß E erwärmt[+] . Als etwa 3/4 des Gefäßes C mit Äther gefüllt war, wurden die Hähne H_7 und H_8 geschlossen. Nach Entfernung des Äthers aus dem Gefäß E wurde es evakuiert und anschließend mit N_2 gefüllt. Das Gefäß C wurde erwärmt, etwas N_2 durch kurzzeitiges Öffnen des Hahnes H_6 durch die Lösung geleitet, bis die Lösung homogenisiert war; anschließend wurde der Hahn wieder geschlossen. Jetzt wurden die Hähne H_5, H_{11}, H_{12}, H_{16} und H_{18} geöffnet, das Gefäß D erwärmt und das Gefaß **R** mit einer Kältemischung auf -70° bis -75°C gekühlt. Als das Gefäß R etwa zu 1/3 mit fl. Ammoniak gefüllt war und die Hähne H_5, H_{11}, H_{12}, H_{16} und H_{18} geschlossen waren, wurde das Gefäß D noch einmal mit fl. Luft gekühlt. Zu Beginn der Reaktion zwischen $SiCl_4$ und fl. NH_3 wurde das Gefäß C auf Zimmertemperatur erwärmt, der Hahn H_6 geöffnet, und die Lösung langsam in das Gefäß R übergedrückt. Da die Reaktion zwischen den beiden Komponenten exotherm verläuft, ist es erforderlich, nach jeder Zugabe einige Zeit (ca. 5Min.) zu warten. Am Ende der Reaktion wurde das Gefäß C mit der restlichen Lösung unter einem N_2-Strom entfernt und durch ein anderes Gefäß ersetzt. Gleichzeitig wurde in das Gefäß R erneut NH_3 kondensiert und dann nach ca. einer Stunde wurde mit der Extraktion von NH_4Cl, das sich während der Reaktion:

$$SiCl_4 + 6\ NH_3 \longrightarrow Si(NH)_2 + 4\ NH_4Cl$$

gebildet hatte, begonnen.

b) Extraktion des Ammoniumchlorids mit fl. NH_3:

Das voluminöse, weiße Reaktionsprodukt, das etwa 78,7% NH_4Cl enthält, wurde wie nachfolgend beschrieben mit fl. NH_3 gewaschen.

Nach Entfernung des Kältebades wurde das Gefäß R auf etwa -60° gebracht und das Gefäß G mit fl. Luft gekühlt. Wird nun der Hahn H_{13} geöffnet, so fließt die Lösung von

---

[+] Erwärmen bedeutet in diesem Zusammenhang lediglich, daß das Gefäß nach Entfernen der fl. Luft durch die umgebende Raumtemperatur etwas höhere Temperatur als vorher annahm.

NH_4Cl und Äther durch die Fritte "f" in das Gefäß G. Als die ganze Lösung abfiltriert war, wurden die Hähne H_{11} und H_{12} geöffnet, und der Hahn H_{13} geschlossen. Das Gefäß G wurde erwärmt, während das Gefäß R mit einer Kältemischung gekühlt und das Ammoniak (nach R) zurückdestilliert wurde[+]. Dieser Vorgang wurde etwa 15-20 mal wiederholt. Nach dem Auswaschen wurde der Hahn H_{14} geöffnet, und etwas vom Filtrat in das Gefäß F, das mit fl. Luft gekühlt war, abgeleitet. Der Hahn H_{14} wurde geschlossen, das Filtrat durch Öffnen des Hahnes H_{15} verdampft und dabei geprüft, ob das Produkt völlig Cl-frei ist. Das völlig NH_4Cl-freie Produkt wurde auf Zimmertemperatur erwärmt, und das absorbierte NH_3 abgepumpt. Zum Schluß wurde das Gefäß R mit N_2 gefüllt, von der Apparatur in eine "dry-box" gebracht, und sein Inhalt analysiert.

c) Analysenmethoden

Bestimmung des Siliciums:

Etwa 200-300 mg der Substanz[++] wurden in einem Pt-Tiegel eingewogen und dieser in ein luftdichtes Wägeglas gebracht. Danach wurde langsam mit Wasserdampf und schließlich mit Wasser zersetzt. Nachdem das Produkt vorsichtig getrocknet war, wurde es geglüht und als SiO_2 gewogen.

Bestimmung des Stickstoffs:

Die Bestimmung des N_2 erfolgte in der üblichen Weise durch Destillation.

+ Nach 5-6 maligem Auswaschen wurde das Ammoniak durch den Hahn H_{13} zurückdestilliert, und dabei das Produkt gerührt, da so mehr NH_4Cl gelöst wird.

++ In einer "dry-box" ließ sich die Substanz leicht unter Ausschluß von Feuchtigkeit in Reinstickstoffatmosphäre im Tiegel oder Kjeldahlkolben überführen.

Bestimmung des Wasserstoffs:

Der H-Gehalt ließ sich sowohl aus der Differenz ermitteln, als auch aus dem N-Gehalt errechnen. Die Analysenwerte sind in Tab.1, S.18 wiedergegeben.

d) Tensimetrischer Abbau.

Die Apparatur, wie auf S.13, Abb.2 beschrieben, wurde evakuiert und danach mit N_2 gefüllt, der Hahn H_1 geschlossen und das Gefäß R_1 gewogen. Es wurde dann an ein Tensimeter angebracht, mit einer Kältemischung auf -70° gekühlt, und die Temperatur konstant gehalten. Jetzt wurde der Hahn H_1 geöffnet, das Produkt in das vorher gekühlte Gefaß R_1 unter N_2-Atmosphäre so rasch wie möglich gebracht, und der Hahn wieder eingesetzt. Unter Kühlung mit fl. Luft wurde zusätzlich in R_1 etwas Ammoniak kondensiert. Die Apparatur wurde noch einmal evakuiert, alle Hähne geschlossen und R_1 auf ($-70^\circ \pm 0{,}5^\circ$) konstant gehalten. Alle Hähne bis auf die Hähne H_3 und H_4 blieben geöffnet, danach wurde solange gewartet, bis sich im Hg-Manometer ein konstanter Wert eingestellt hatte, der dann notiert wurde. Nach Schließen des Hahnes H_1 wurde das Ammoniak durch Öffnen der Hähne H_3 und H_6 abgepumpt. Dieser Vorgang wurde im Abstand von 10 Min. wiederholt, bis das Tensimeter keinen Druck mehr anzeigte. Vgl. Tab.2, S.19. Die Substanz wurde langsam weiter auf -40°, -20°, 0° und 24°C erwärmt; die dazu gehörigen Werte für den Druck waren 13, 22, 31 und 38 mm, die jeweils nach 2 Std. Warten, ohne das Gas abzupumpen, ermittelt wurden. Nach der letzten Einstellung wurde der Abbau fortgesetzt. Nach Füllen von R_1 mit N_2 und Schließen von H_1, wurde das Gefaß mit der Substanz gewogen, und die Menge des sich entwickelnden NH_3 nach den üblichen Methoden berechnet, wobei die Höhe des Hg-Spiegels im Manometer bei der Volumenberechnung berücksichtigt wurde.

Tabelle 1

$Si(NH)_2$ - Analyse

Bem.	Einw. mg	Silicium			Stickstoff			Wasserstoff		
		mg SiO_2 gef.	entspr. mg Si	% Si	mg NH_3 gef.	entspr. mg N	% N	% H aus N	% H aus Diff.	% H Mittelw.
	279,6	288,8	134,9	48,24	-	-	-	-	-	-
	262,8	-	-	-	153,6	126,3	48,06	3,43	3,70	3,565
	223,6	231,6	108,2	48,34	-	-	-	-	-	-
	175,0	-	-	-	102,4	84,2	48,11	3,44	3,55	3,495
Prod. 250°C erh.	240,8	253,8	118,4	49,1	-	-	-	-	-	-
	254,0	-	-	-	147,0	121,1	47,7	3,41	3,20	3,305
ber. für $Si(NH)_2$			48,30 %			48,23 %			3,47 %	

Tabelle 2

Zimmertemperatur = 23°C

p (NH_3) mm	v (NH_3) cm^3	m Mol NH_3		Σm Mol NH_3
72	974,3	3,80		
72	974,3	3,80	7,6	66,665
70	974,3	3,69		59,065
66	974,1	3,48		55,375
64	974,0	3,38		
64	974,0	3,38	10,14	51,895
64	974,0	3,38		
58	973,8	3,06		41,755
57	973,8	3,01		38,695
54	973,6	2,85		35,685
52	973,6	2,74		32,835
45	973,4	2,37		30,095
43	973,3	2,27		
43	973,3	2,27	4,54	27,725
42	973,3	2,21		23,185
41	973,2	2,16		20,975
38	973,2	2,00		18,815
36	973,1	1,90		16,815
32	972,9	1,69		14,915
30	972,9	1,58		13,225
27	972,8	1,42		11,645
25	972,7	1,32		10,225
22	972,6	1,16		8,905
21	972,6	1,11		7,745
19	972,5	1,00		6,635
16	972,5	0,843		5,635
14	972,4	0,737		
14	972,4	0,737	1,474	4,792
12	972,4	0,632		3,318
10	972,3	0,527		2,686
8	972,2	0,421		2,159
6	972,2	0,316		
6	972,2	0,316	0,632	1,738

Fortsetzung von Tab.2

p (NH_3) mm	v (NH_3) cm^3	m Mol NH_3		Σm Mol NH_3
4	972,1	0,211		
4	972,1	0,211	0,422	1,106
3	972,1	0,158		
3	972,1	0,158	0,316	0,684
2	972,0	0,105		
2	972,0	0,105	0,315	0.368
2	972,0	0,105		
1	972,0	0,053		0,053
0	972,0	0		0

Die Abb. dazu s.w.u.

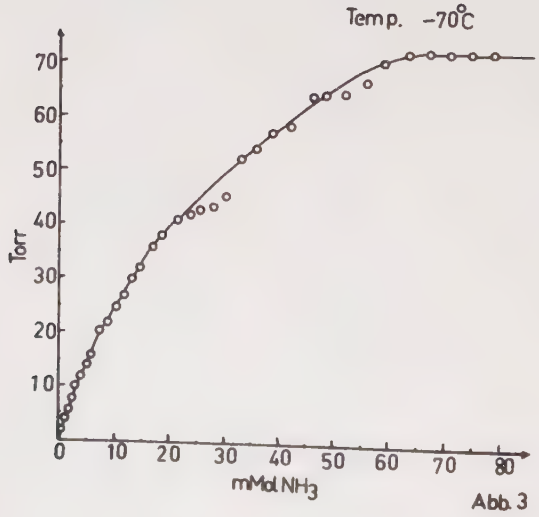


Abb. 3

Tabelle 3

Zimmertemperatur = 24°C

p (NH_3) mm	v (NH_3) cm^3	m Mol NH_3	Σm Mol NH_3
38	973,2	1,997	2,575
7	972,2	0,368	0,578
2	972,0	0,105	
2	972,0	0,105	0,210
0	972,0	0	0

Einwaage $Si(NH)_2$ auf Zimmertemperatur = 0,5590 g
= 9,64 m Mol

$NH_3 : Si(NH)_2 = 1,00 : 3,74$

Zu einem weiteren Versuch wurde $Si(NH)_2$ dargestellt und der tensimetrische Abbau wie vorstehend beschrieben wiederholt.(S.Tab.4, S.[illegible]). Bei den Temperaturen -40°, -20°, 0° und 24°, stellten sich die Drucke 14, 32, 61, 68 mm ein. Sobald bei 24° der Druck von 68 mm erreicht war, wurde der Abbau fortgesetzt und ergab die Werte der Tab.5, S.[illegible]. Danach wurde die Substanz jeweils in Abständen von 1 Std. auf die Temperaturen 100°, 150°, 200° und 250°C erhitzt, ohne dabei das Gas abzupumpen. Die dementsprechenden Werte für den Druck waren 2, 4, 5,5 und 7 mm Hg. Nach der letzten Einstellung wurde mehrmals abgepumpt, und die sich dabei ergebenden Werte in Tab.6, S.[illegible] festgelegt. Die Analyse der Substanz ist aus Tab.1, S.18 ersichtlich. (Ursprüngliche Menge $Si(NH)_2$ 1,1068 g = 19,08 m Mol).

Tabelle 4

Zimmertemperatur = 24°C

p (NH_3) mm	v (NH_3) cm^3	m Mol NH_3		Σm Mol NH_3
72	974,3	3,79		
72	974,3	3,79	7,58	85,448
70	974,3	3,68		
70	974,3	3,68	7,36	77,868
68	974,2	3,58		
68	974,2	3,58		
68	974,2	3,58	14,32	70,508
68	974,2	3,58		
67	974,2	3,52		
67	974,2	3,52	7,04	56,188
66	974,1	3,47		49,148
64	974,0	3,37		45,678
61	973,9	3,21		
61	973,9	3,21	6,42	42,308
54	973,6	2,84		
54	973,6	2,84	5,68	35,888
51	973,5	2,68		30,208
48	973,4	2,52		27,528
47	973,4	2,47		25,008
44	973,3	2,31		22,538
42	973,3	2,21		20,228
40	973,2	2,10		18,018
38	973,2	2,00		15,918
36	973,1	1,89		13,918
34	973,0	1,79		12,028
28	972,8	1,47		10,238
24	972,7	1,26		8,768
21	972,6	1,10		
21	972,6	1,10	2,2	7,508
17	972,5	0,893		5,308
14	972,4	0,739		4,415
13	972,4	0,683		3,676

Fortsetzung von Tab.4

p (NH_3) mm	v (NH_3) cm^3	m Mol NH_3		Σm Mol NH_3
10	972,3	0,525		2,993
8	972,2	0,420		2,468
7	972,2	0,368		2,048
6	972,2	0,315		1,680
5	972,1	0,262		1,365
4	972,1	0,210	0,420	1,103
4	972,1	0,210		
3	972,0	0,158		0,683
2	972,0	0,105	0,525	0,525
2	972,0	0,105		
2	972,0	0,105		
2	972,0	0,105		
2	972,0	0,105		
0	972,0	0		0

Die Abb. dazu s.w.u.

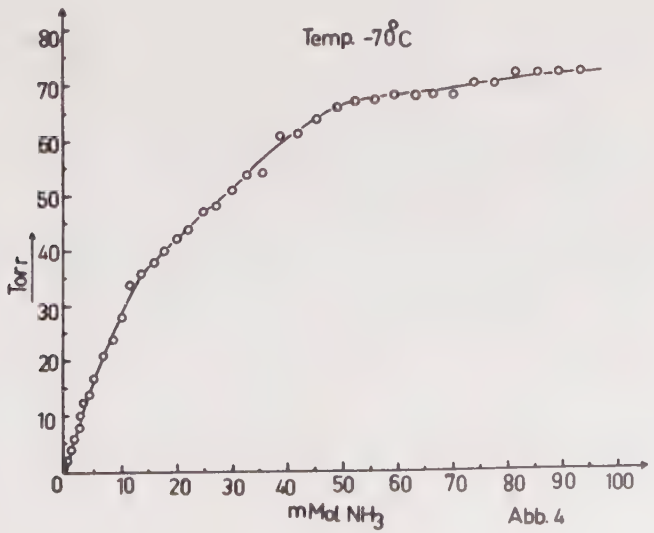


Abb. 4

Tabelle 5

Zimmertemperatur = 24°C

p (NH_3) mm	v (NH_3) cm^3	m Mol NH_3	Σm Mol NH_3
68	974,2	3,580	5,468
21	972,6	1,100	1,888
8	972,2	0,420	0,788
4	972,0	0,210	0,368
2	972,0	0,105	0,158
1	972,0	0,053	0,053
0	972,0	0	0

Tabelle 6

Zimmertemperatur = 24°C

p (NH_3) mm	v (NH_3) cm^3	m Mol NH_3	Σm Mol NH_3
7,0	972,2	0,368	0,526
2,0	972,0	0,105	0,158
1,0	972,0	0,053	0,053
0	972,0	0	0

e) Eigenschaften des Siliciumdiimids.

$Si(NH)_2$ ist ein weißes Pulver, das sich sowohl im Vakuum als auch in der Atmosphäre als stabil erweist, jedoch zersetzt es sich langsam bei Feuchtigkeit und schnell unter Entwicklung von NH_3, wenn es mit Wasser in Berührung kommt.

$$Si(NH)_2 + 4H_2O \longrightarrow Si(OH)_4 + 2\ NH_3.$$

Es ist unlöslich in Aceton, Alkohol, Äther usw., doch löst es sich in konz. HCl oder HNO_3. $Si(NH)_2$ zeigt amphoteres Verhalten. Mit fl. HCl reagiert es unter Bildung des entsprechenden Hydrochlorids - $Si(NH)_2 \cdot 2\ HCl$ [7] -, wodurch es sich in diesem Falle als Base zu erkennen gibt. Anderseits reagiert es mit $NaNH_2$ und KNH_2 (s. Teil III) unter Bildung einer An-

zahl von Salzen, nämlich: $Na_2Si_2(NH)_5$, $Na_2Si(NH)_3$, $Na_4Si(NH)_4$, $K_2Si(NH)_3$ und $K_4Si(NH)_4$.

Beim Erhitzen auf 400°C in einer inerten Atmosphäre zersetzt es sich langsam unter Entwicklung von Ammoniak. Bei höheren Temperaturen[12] werden die Verbindungen $Si_3(NH)_3N_2$, $Si_2(NH)N_2$ und Si_3N_4 gebildet und NH_3 entweicht vollständig. Die Pulverdiagramme von $Si(NH)_2$, die mit Cu-K_α-Strahlung aufgenommen worden sind, zeigen, daß die Substanz röntgenamorph ist.

2a) Ammonolyse des Arsentrichlorids.

Dieselbe Apparatur,die auf S.9 beschrieben wurde, wurde auch für die Ammonolyse des $AsCl_3$ benutzt. Das Gefäß C enthielt ungefähr 1 ml bei 130°C destilliertes $AsCl_3$in einer N_2-Atmosphäre. Nach Kühlen mit fl. Luft wurde evakuiert. Aus E wurde trockener Äther darauf kondensiert, und anschließend aus beiden Komponenten eine homogene Lösung bereitet. Daneben wurde in R Ammoniak unter den üblichen Vorsichtsmaßregeln kondensiert, und sodann die ätherische Lösung nach Öffnen von H_6 eingebracht. Die Reaktion verlief nicht so stürmisch wie die Ammonolyse des $SiCl_4$. Es brauchte daher nicht nach jeder Zugabe gewartet zu werden. Nachdem sich die ganze Lösung im Reaktionsgefäß R befand, wurde wiederum mit frisch kondensiertem Ammoniak das NH_4Cl, das nach

$$2\ AsCl_3 + 9\ NH_3 \longrightarrow As_2(NH)_3 + 6\ NH_4Cl$$

entstanden war, ausgewaschen. Als die Substanz frei von NH_4Cl war, wurde sie langsam auf Raumtemperatur gebracht, und alles Ammoniak abgepumpt. Nach Füllen des Gefäßes mit N_2 wurde es von der Apparatur abgenommen, und die Substanz in der N_2-Atmosphäre einer "dry-box" in Wägeröhrchen gefüllt und analysiert. Die Werte sind in Tab.7, S.26 zusammengestellt.

Tabelle 7

Analysenwerte:

	Einwaage mg	Arsen			Stickstoff			Wasserstoff
		mg As_2S_3 gef.	entspricht mg As	% As	mg NH_3 gef.	entspricht mg N	% N	% H aus der Diff.
24°C								
Produkt 1)	314,4	406,6	248,8	79,13	-	-	-	-
	301,8	-	-	-	72,1	59,4	19,68	1,19
2)	187,4	243,8	148,6	79,30	-	-	-	-
	199,0	-	-	-	47,4	39,0	19,60	1,10
Ber. für $As_3N_4H_3$	-		79,19 %			19,74 %		1,07 %
250°C								
Produkt 1)	201,4	279,0	169,5	84,16	-	-	-	-
	409,2	-	-	-	76,5	63,00	15,40	0,44
2)	252,0	349,2	212,8	84,44	-	-	-	-
	348,6	-	-	-	65,6	54,0	15,49	0,07
Ber. für AsN	-		84,25 %			15,75 %		-

b) Analyse des Produktes.

Bestimmung von Arsen:

200-300 mg eingewogene Substanz wurden in konz. HCl gelöst und ein schneller Strom von H_2S bei 20°C durch die Lösung geleitet. Nach etwa 1 Std. Stehen wurde durch einen Gooch-Tiegel filtriert, und der Niederschlag mit H_2S gesättigter 8-9 n HCl gewaschen. Mit Alkohol und Schwefelkohlenstoff und nochmals mit Alkohol wurde vor dem Trocknen bei 100°C nachgewaschen.

Bestimmung von Stickstoff:

Die Bestimmung erfolgte wie weiter vorstehend beschrieben.

Bestimmung von Wasserstoff:

Der Gehalt an Wasserstoff ergab sich aus der Differenz.

c) Tensimetrischer Abbau.

Arsen-III-imid wurde wie unter a) beschrieben dargestellt, und die Temperatur des Produktes ständig bei -70° gehalten. In einer N_2-Atmosphäre wurde sodann die Substanz sehr schnell in das Gefäß R_1 (s.Abb.2, S.13) übergeführt, und Ammoniak daraufkondensiert. Die Temperatur blieb dabei -70°C, die Messungen wurden wie vorstehend beschrieben durchgeführt und sind in Tabelle 8 zusammengestellt.(Vgl. Abb.5). Als bei -60° der Druck im Tensimeter sehr klein war, wurde eine weitere Messung bei -50° durchgeführt, und das Gas abgepumpt. Weitere Messpunkte waren -40°, -20°, 0°, 24°, 100°, 150°, 200° und 250°C, die jeweils nach 25 Min. wartezeit ermittelt wurden. Dieser Vorgang wurde solange fortgesetzt, bis der Druck im Tensimeter praktisch auf Null gesunken war. Die Ergebnisse sind in Tab.9 zusammengestellt, die graphische Darstellung zeigt Abb.6. Mit Hilfe dieser Kurven war es möglich, den bei 10 Torr von der Substanz abgegebenen Betrag NH_3 (s.Tab.10, S.32) und die dazugehörige Isobare zu zeichnen.(Siehe Abb.7). Nach Beendigung des Versuchs wurden als Bezugsmenge für den tensimetrischen Abbau insgesamt 1,7356g = 19,52m Mol AsN erhalten, dessen Analyse aus Tab.7, S.26 ersichtlich ist.

Tabelle 8

Zimmertemperatur = 24°C

p (NH_3) mm	v (NH_3) cm^3	m Mol NH_3		Σm Mol NH_3
72	974,3	3,79		90,17
70	974,3	3,68		
70	974,3	3,68	7,36	86,38
68	974,2	3,58		
68	974,2	3,58		
68	974,2	3,58	14,32	79,02
68	974,2	3,58		
66	974,1	3,47		
66	974,1	3,47	10,41	64,70
66	974,1	3,47		
65	974,0	3,42		54,29
64	974,0	3,37		50,87
62	973,9	3,26		
62	973,9	3,26		
62	973,9	3,26	13,04	47,50
62	973,9	3,26		
59	973,8	3,10		
59	973,8	3,10	6,20	34,46
58	973,7	3,05		28,26
55	973,6	2,89		25,21
52	973,5	2,73		22,32
50	973,5	2,63		19,59
47	973,4	2,47		16,96
45	973,3	2,36		14,49
40	973,2	2,10		12,13
38	973,2	2,00		10,03
37	973,1	1,94		8,03
28	972,8	1,47		6,09
21	972,6	1,10		4,62
16	972,5	0,840		3,52
12	972,4	0,630		2,68
9	972,3	0,472		2,05

Fortsetzung von Tab:8

p (NH_3) mm	v (NH_3) cm^3	m Mol NH_3		Σm Mol NH_3
7	972,2	0,368		1,576
6	972,2	0,315		1,208
5	972,1	0,262		0,893
3	972,0	0,158		
3	972,0	0,158	0,316	0,631
2	972,0	0,105		
2	972,0	0,105	0,315	0,315
2	972,0	0,105		
0	972,0	0		0

Die Abb. dazu s.w.u.

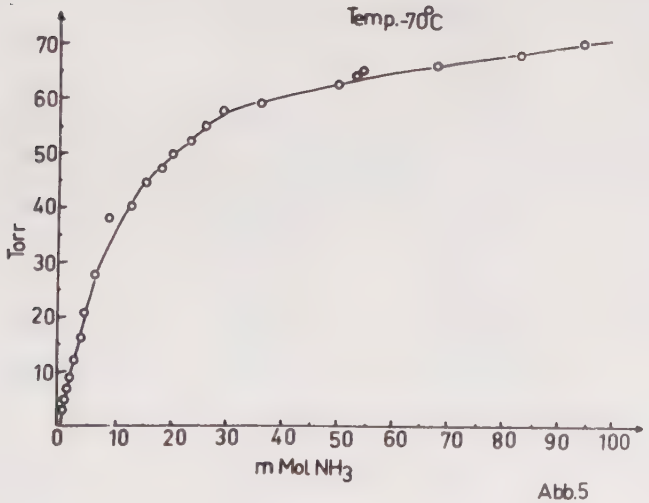


Abb.5

Tabelle 9

a) Temp. d. Reaktionsprod. = -50°C

p (NH_3) mm	v (NH_3) cm^3	m Mol NH_3	Mol NH_3 / Mol AsN
7	972,2	0,368	0,0189
3	972,0	0,158	0,0081
1	972,0	0,053	0,0027

b) Temp. d. Reaktionsprod. = -40°C

10	972,3	0,525	0,0269
3	972,0	0,158	0,0081
2	972,0	0,105	0,0054

c) Temp. d. Reaktionsprod. = -20°C

21	972,6	1,100	0,0563
14	972,4	0,739	0,0379
10	972,3	0,525	0,0269
4	972,1	0,210	0,0108
2	972,0	0,105	0,0054

d) Temp. d. Reaktionsprod. = 0°C

24	972,7	1,260	0,0645
10	972,3	0,525	0,0269
5	972,1	0,262	0,0134
3	972,0	0,158	0,0081
2	972,0	0,105	0,0054

e) Temp. d. Reaktionsprod. = 24°C

9	972,3	0,472	0,0242
4	972,1	0,210	0,0108
2	972,0	0,105	0,0054

Fortsetzung von Tab.9

f) Temp. d. Reaktionsprod. = 100°C

p (NH_3) mm	v (NH_3) cm^3	m Mol NH_3	Mol NH_3 / Mol AsN
14	972,4	0,739	0,0379
3	972,0	0,158	0,0081
1	972,0	0,053	0,0027
1	972,0	0,053	0,0027

g) Temp. d. Reaktionsprod. = 150°C

12	972,4	0,630	0,0323
3	972,0	0,158	0,0081
1	972,0	0,053	0,0027
1	972,0	0,053	0,0027

h) Temp. d. Reaktionsprod. = 200°C

16	972,5	0,840	0,0430
3	972,0	0,158	0,0081
1	972,0	0,053	0,0027

i) Temp. d. Reaktionsprod. = 250°C

10	972,3	0,525	0,0269
2	972,0	0,105	0,0054
1	972,0	0,053	0,0027

Die Abbildung der Kurve befindet sich auf S.32.

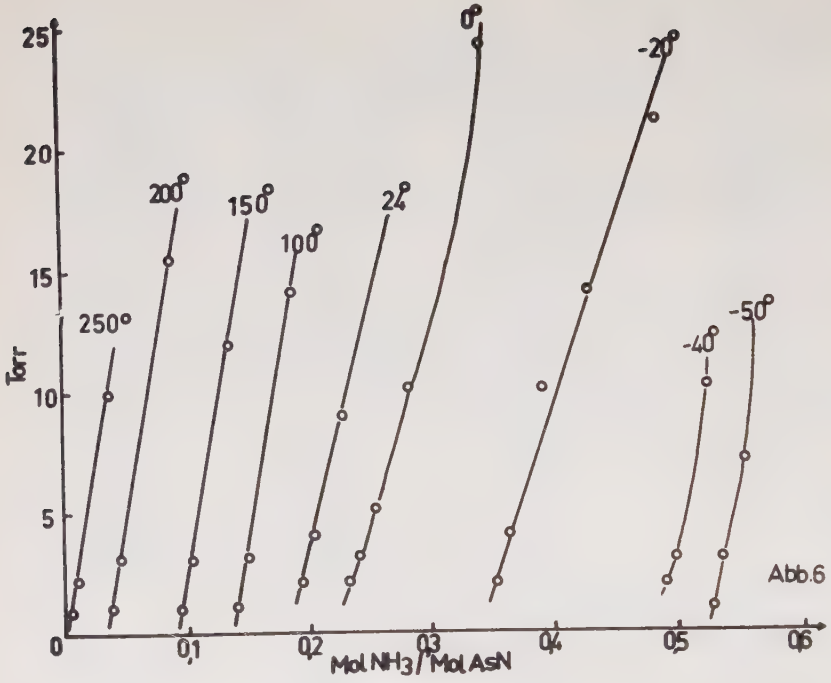


Abb.6

Tabelle 10

Konst. Druck = 10 Torr

Temp. $0^{\circ}C$	Mol NH_3/AsN Ber. aus d. Kurven Abb.6
250	0,0350
200	0,0675
150	0,1300
100	0,1750
24	0,2300
0,0	0,2825
-20	0,3875
-40	0,5225
-50	0,5625
-60	-

Die Abbildung der Kurve befindet sich auf S.33.

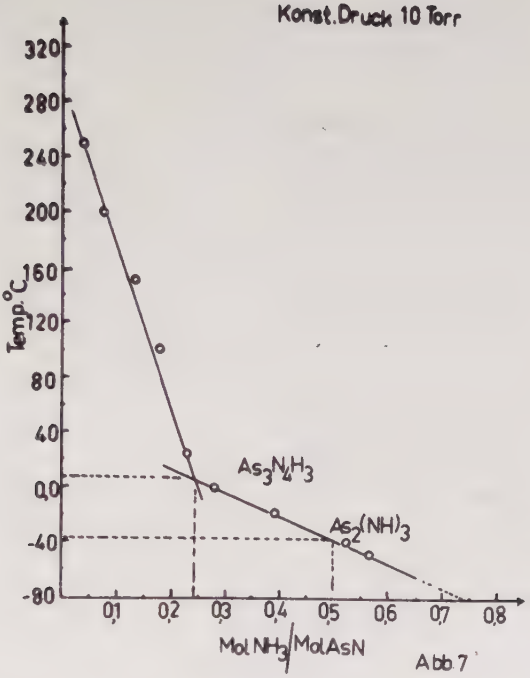


Abb 7

d) Eigenschaften des Arsen-III-imids

Die Substanz stellt ein weißgelbes amorphes Pulver dar, das unterhalb -40°C stabil ist. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur zersetzt es sich in eine gelbliche Substanz unter NH_3-Abgabe entsprechend der Gleichung:

$$3\ As_2(NH)_3 \longrightarrow 2\ As_3N_4H_3 + NH_3 .$$

Das entstandene $As_3N_4H_3$ erweist sich bei Raumtemperatur als beständig und ist unlöslich in Äther, Benzol, Alkohol und Aceton; löslich dagegen ist es in konz. HCl und Königswasser. Bei Anwesenheit von Feuchtigkeit zersetzt es sich langsam, schneller beim Behandeln mit Wasser unter NH_3-Entwicklung nach folgender Gleichung:

$$As_3N_4H_3 + 9\ H_2O \longrightarrow 3\ As(OH)_3 + 4\ NH_3 .$$

Beim Erhitzen auf 250° verliert die Substanz ein Mol NH_3 und wandelt sich dabei in ein tiefgelbes Produkt um,

dessen Analyse der Formel des Arsennitrids entspricht:

$$As_3N_4H_3 \xrightarrow{250^\circ} 3\,AsN + NH_3.$$

Auch die beiden letztgenannten Verbindungen sind röntgenamorph, wie aus dem Pulverdiagramm hervorgeht.

3a) Ammonolyse des Antimontrichlorids.

Nachdem ungefähr 1-2 g trockenes, kristallisiertes $SbCl_3$ in das Gefäß C (s.Abb.1, S.9) im Stickstoffstrom eingebracht waren, wurde trockener Äther aus dem Gefäß E darauf kondensiert und eine homogene Lösung bereitet, die anschliessend mit fl. NH_3 in R nach folgender Gleichung reagierte:

$$SbCl_3 + 3\,NH_3 \longrightarrow Sb(NH)Cl + 2\,NH_4Cl$$
$$Sb(NH)Cl + NH_3 \longrightarrow SbN + NH_4Cl.$$

Das Reaktionsprodukt wurde anschließend mit fl. NH_3 (25 mal) wie üblich gewaschen und analysiert. Vgl. dazu Tab.11, S.[illegible]. Trotz gründlichen Waschens war es nicht möglich, die letzten Spuren des Chlorids zu entfernen. Dazu wurde im Gefäß E eine Lösung von KNH_2 in fl. NH_3 aus K-Metall in Gegenwart von Spuren Fe_2O_3 bereitet, die sodann über den Hahn H_8 in das Reaktionsgefäß geleitet wurde. Nach einer Stunde wurde über das Filter "f" abfiltriert und wiederum 5-6 mal mit fl. NH_3 gewaschen, um überschüssiges KNH_2 und auch KCl, das während der Reaktion entstanden war, zu entfernen. Der qualitative Nachweis ergab sowohl Chlorid als auch K. (s. Diskussionsteil).

b) Analyse des Produktes.

Bestimmung von Antimon:

Ungefähr 200-300 mg der Substanz wurden in konz. HCl in Gegenwart von überschüssiger Weinsäure gelöst. Das Volumen wurde auf 100 ml aufgefüllt, ein aliquoter Teil neutralisiert durch $NaHCO_3$-Lösung und jodometrisch titriert.

Bestimmung von N_2:

Die Bestimmung erfolgte wie vorstehend beschrieben.

Bestimmung von Chlorid:

Chlorid wurde nach Volhard bestimmt.

Tabelle 11

Analysendaten:

Einwaage mg	Antimon			Stickstoff			Chlor			Bemerkungen
	Verbrauch $\frac{n}{10}$ J_2-Lsg.	Entsp. mg Sb	% Sb	mg NH_3 gef.	Entsp. mg N	% N	$AgNO_3$ (0,1m) cm^3	Entsp. mg Cl	% Cl	
1) 241,2	33,33	203,0	84,16	-	-	-	-	-	-	Reaktionsprod.
408,4	-	-	-	50,3	41,4	10,15	6,40	22,69	5,56	15 mal gewasch.
2) 281,0	39,20	238,7	84,95	-	-	-	-	-	-	Reaktionsprod.
500,8	-	-	-	62,9	51,8	10,34	5,2	18,44	3,68	20 mal gewasch.
Ber. für SbN		89,68 %			10,32 %					
Ber. für SbN HCl		70,70 %			8,13 %			20,59 %		

c) Eigenschaften des Produktes.

Die orange-gelbe Substanz ist beständig in trockener Atmosphäre, zersetzt sich jedoch langsam bei anwesender Feuchtigkeit, schneller mit wasser unter Entwicklung von NH_3. Sie ist unlöslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln; löslich in konz. HCl bzw. HNO_3. Beim Erhitzen tritt eine Farbvertiefung über orange auf, die schließlich bei 250° in orange-braun übergeht. Bei 600° zerfällt das Produkt in die Elemente Sb und N_2. Das Pulverdiagramm erweist, daß sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 250° röntgenamorphe Substanzen vorliegen.

4a) Ammonolyse des Wismuttrichlorids.

Auch bei dieser Operation wurde ganz analog in derselben Apparatur Abb.1 vorgegangen. Dabei wurde jedoch wegen der besseren Löslichkeit von $BiCl_3$ trockenes Aceton als Lösungsmittel benutzt. Diese Lösung wurde durch H_6 nach R geleitet und reagierte dort mit fl. NH_3. Das Reaktionsprodukt wurde 15-20 mal mit trockenem NH_3, wie vorstehend beschrieben, gewaschen. Schließlich wurde die Substanz auf Raumtemperatur gebracht, alles NH_3 abgepumpt, und das Gefäß, nachdem es mit N_2 gefüllt worden war, von der Apparatur entfernt. Die Analysendaten finden sich in Tab.12, S.37.

b) Analyse des Produkts.

Bestimmung von Wismut:

200-300 mg der eingewogenen Substanz wurden nach Lösen in HNO_3 mit einem Überschuß an frisch bereiteter Cupferron-Lösung behandelt. Nach dem Sieden wurde mit NH_3 alkalisch gemacht und anschließend mit verdünnter HNO_3 angesäuert. Der abfiltrierte Niederschlag wurde mit einer 0,1 %-igen Cupferron-Lösung gewaschen, die etwas HNO_3 enthielt. Nach dem Glühen wurde als Bi_2O_3 ausgewogen. Die Bestimmung von N, Cl wurden wie vorstehend durchgeführt.

Tabelle 12

Analysendaten:

Einwaage mg	Wismut			Stickstoff			Chlor			Wasserstoff aus Diff.
	mg Bi_2O_3 gef.	Entsp. mg Bi	% Bi	mg NH_3 gef.	Entsp. mg N	% N	Verbrauch $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$ Lsg. cm^3	Entsp. mg Cl	% Cl	
1) 300,2	190,6	170,9	56,93	-	-	-	-	-	-	
256,0	-	-	-	35,70	29,40	11,48	20,90	74,11	28,95	2,64 %
2) 362,0	228,8	205,2	56,69	-	-	-	-	-	-	
224,2	-	-	-	31,42	25,87	11,54	18,25	64,72	28,87	2,90 %
Ber. für $BiCl_3 \cdot 3\ NH_3$		57,03 %			11,47 %			29,02 %		2,48 %

c) Eigenschaften des $BiCl_3 \cdot 3\ NH_3$.

$BiCl_3 \cdot 3\ NH_3$ stellt eine weiße, bei Raumtemperatur beständige Substanz dar, die weder in Wasser noch in den herkömmlichen organischen Lösungsmittel löslich ist. Sie löst sich jedoch in konz. HCl oder HNO_3. An der Luft nimmt sie eine gelbe Farbe an und beim Erhitzen zersetzt sie sich in NH_3 und in die niederen Ammoniakate des $BiCl_3$. Das Pulverdiagramm zeigt nach 15 Std. Aufnahmedauer einige schwache Linien (vgl. Abb.8), nach denen es scheint, daß es sich um ein krist. Produkt handelt.

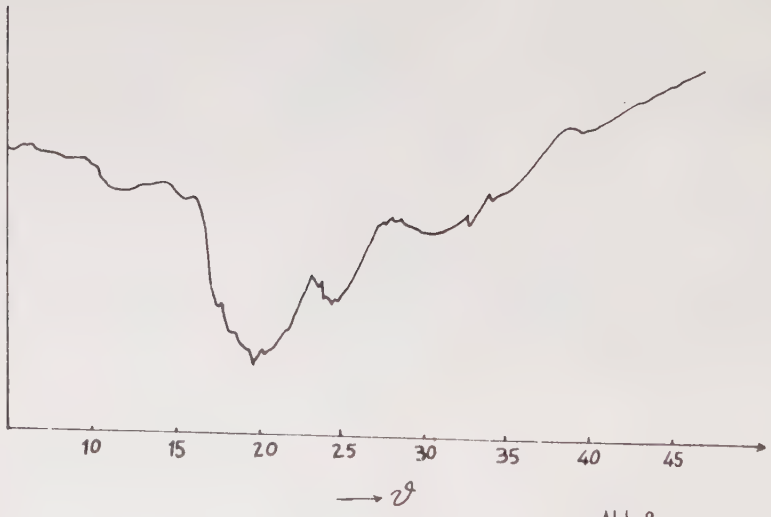


Abb. 8

C. DISKUSSION

a) Die Ammonolyse des $SiCl_4$.

Die Ammonolyse des $SiCl_4$ ist von mehreren Autoren untersucht worden, aber ihre Ergebnisse weichen voneinander ab. Die hauptsächlichen Gründe liegen bei den experimentellen Bedingungen, nämlich:

a) der Temperatur der Reaktionspartner selber,
b) dem Verhältnis der Ausgangsmengen zueinander,
c) der Temperatur während der Extraktion des NH_4Cl, das während der Reaktion gebildet wird.

Die Substanz $SiCl_4 \cdot 6\ NH_3$, die nach PERSOZ[2], SCHÜTZENBERGER[3] und BESSON[4] durch Einwirken von NH_3-Gas auf $SiCl_4$ entsteht, scheint hinreichend identisch zu sein mit dem Gemisch von $Si(NH)_2$ und 4 NH_4Cl, das von F.LENGFELD[6] erwähnt wird. Anderseits schickten M.BLIX und W.WIRBELAUER[7] $SiCl_4$-Dampf durch fl. NH_3, extrahierten das freie NH_4Cl unter Druck bei 80-90° und beschrieben die Verbindung $Si(NH)_2$. Es ist jedoch nicht überraschend, wenn sie die Existenz des Diaminoiminomonosilan nicht bestätigen, das von A.STOCK und E.ZEIDLER[9] gefunden wurde, nach Angabe der Autoren nur von -50° bis -20° beständig ist und sich oberhalb von 0° in $Si(NH)_2$ entsprechend der Gleichung:

$$Si(NH_2)_2NH \longrightarrow Si(NH)_2 + NH_3$$

umwandelt.

Durch Einwirkenlassen einer ätherischen Lösung von $SiCl_4$ auf fl. NH_3 wurde wie oben beschrieben, bei -70°C ein weißer Niederschlag erhalten, der durch mehrmaliges Behandeln mit fl. NH_3 von dem gleichzeitig entstanden NH_4Cl befreit wurde. Dabei stieg die Temperatur in keinem Falle höher als -70° und die tensimetrischen Untersuchungen dieses Produktes bei -70° (vgl. Abb.3, 4, S.20 bzw. 23) zeigen, daß nur absorbiertes NH_3 in Erscheinung tritt. Auch beim langsamen Erwärmen des Reaktionsproduktes von -70° bis Raumtemperatur (24°) wurde nur 0,267 Mol NH_3 pro Mol $Si(NH)_2$ abgepumpt, was praktisch 13,35% des Betrages entspricht, der bei der Umwandlung von $Si(NH_2)_4$ in $Si(NH)_2$ abgegeben werden sollte.

Somit scheint die Existenz von $Si(NH_2)_4$, wie sie von E.VIGOUROUX und C.HUGOT[8] berichtet wird, nach unseren Versuchsergebnissen nicht gesichert zu sein. Das Auftreten von Diaminoiminomonosilan bei -50° und dessen Umwandlung ab 0°C in $Si(NH)_2$, worüber A.STOCK und F.ZEIDLER[9] berichten, läßt sich ebenfalls nicht den Ergebnissen dieser vorliegenden Arbeit entnehmen. Dieser Schluß folgt aus dem Gesamtbetrag an NH_3, der während des Erwärmens der Substanz von -70° bis auf Raumtemperatur nur rund 25% dessen ausmacht, der bei Umwandlung von $Si(NH_2)_2NH$ in $Si(NH)_2$ erwartet wird. Die relativ geringe Menge NH_3, die wir beim Erwärmen in dem gesamten Temperaturbereich erhielten, ist höchstwahrscheinlich innerhalb des festen Produkts absorbiert und würde zu ihrer Entfernung bei -70° ein ziemlich langes Abpumpen erfordern.

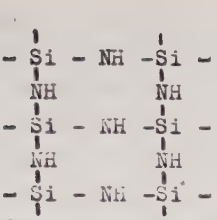
Daraus ist ersichtlich, daß auch bei niedrigen Temperaturen die Reaktion nach der Gleichung:

$$SiCl_4 + 6\ NH_3 \longrightarrow Si(NH)_2 + 4\ NH_4Cl$$

abläuft.

Dieses Ergebnis stimmt mit dem Befund von M.BILLY[11], der nach einer Methode arbeitete, die er aus den Arbeiten von A.STOCK und E.ZEIDLER[9] herleitete.

Was die Struktur des $Si(NH)_2$ angeht, so meinen wir im Gegensatz zu M.BILLY[11], der das Auftreten von mehr als einer Bindung zwischen Si und N annimmt, daß nach den von J.GOUBEAU[27] für das Auftreten von Mehrfachbindungen angegebenen Regeln solche nur dann auftreten, wenn die Summe der Elektronegativitäten der betreffenden Elemente wenigstens 5 beträgt. Im Falle des Si und N ist es jedoch (1,8 + 3,0) 4,8. Somit erscheint die Struktur $\left[\begin{matrix}-Si=N-\\ \quad\ |\\ \quad NH_2\end{matrix}\right]x$, die von Billy vorgeschlagen wird, zweifelhaft. Wir ziehen daher unter Berücksichtigung der weiter oben mitgeteilten Eigenschaften des $Si(NH)_2$ den Vorschlag von I.HAIDUC[28] in Betracht. Offenbar sieht Billy seine ursprüngliche Formulierung auch nicht mehr als die richtige an, da er in einer neuesten Mitteilung [11] die von Haiduc vorgeschlagene Formulierung benutzt. Nach Haiduc soll eine zweidimensionale Struktur, wie sie folgende Figur wiedergibt, vorliegen.



wir meinen jedoch, daß keine Gründe für die Annahme einer von der Raumstruktur des SiO_2 abweichenden Struktur bestehen. Die Frage ist jedoch insofern vorerst gegenstandslos, als es bisher noch nicht gelungen ist, eine kristalline Form zu erhalten, an der man die Struktur experimentell ermitteln konnte.

b) Das Ammonolyseprodukt von $AsCl_3$.

Über die Ammonolyseprodukte des $AsCl_3$ bestehen ebenfalls die widersprechendsten Angaben. Nach C.HUGOT[13] soll eine Verbindung $As(NH_2)_3$ bei -40° bis -30° bständig sein, die sich in der Nähe von 0° in $As_2(NH)_3$ umwandelt. Die Reaktion zwischen AsJ_3 und fl. NH_3 ist durch H.REMY und G.TIEDEMANN[14] untersucht worden, doch fanden sie bei Raumtemperatur die Verbindung $As_2(NH)_3$ nicht. Zur Aufklärung der tatsächlichen Verhältnisse wurde, wie oben beschrieben, eine ätherische Lösung von $AsCl_3$ mit fl. NH_3 umgesetzt, und das entstandene Produkt, nachdem es durch Auswaschen mit NH_3 vom NH_4Cl befreit worden war, einer tensimetrischen Untersuchung unterzogen. Diese ergab, daß das Produkt bei -70°C nur NH_3 absorbiert enthält. S. Abb.5, S.29. Dann wurde die Temperatur allmählich auf -60° erhöht, und das dabei in Freiheit gesetzte Gas immer nach Jeweils 25 Min. Warten abgepumpt, bis das Tensimeter keinen Druck mehr anzeigte. Genau so wurde bei den Temperaturen -50°, -40°, -20°, 0°, 24°, 100°, 150°, 200° und 250° verfahren. Die Werte ergaben die entsprechenden Isothermen s. Abb.6, S.32, mit deren Hilfe es möglich war, den jeweils bei 10 Torr abgegebenen Betrag an NH_3 zu ermitteln und daraus die Isobare zu zeichnen, s. Abb.7, S.33. Aus dieser Kurve geht hervor, daß bei ungefähr 8° eine Verbindung besteht, die der Formel $As_3N_4H_3$ genügt und die identisch ist mit der Verbindung, die von uns bei Raumtemperatur analysiert wurde.

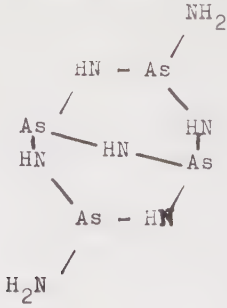
Beim Erhitzen auf 250° verliert die Verbindung $As_3N_4H_3$ ein Mol NH_3 und wandelt sich dabei in AsN um; das ist auch aus der Kurve ersichtlich. Weiterhin geht daraus hervor, daß die Verbindung bei ungefähr -40° 0,5 Mol NH_3 pro Mol AsN enthält, und das entspricht der Zusammensetzung $As_2(NH)_3$. Somit existiert diese Verbindung, sie ist jedoch nicht bis 100°C beständig, wie Hugot behauptet, sondern nur bis -40°. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur verliert sie Ammoniak und ergibt $As_3N_4H_3$.

Die Kurve zeigt ein weiteres interessantes Resultat bezüglich der Existenz von $As(NH_2)_3$, der Verbindung, die von Hugot erwähnt wurde. Dieser Formel entsprechend sollten bei der Umwandlung von einem Mol $As(NH_2)_3$ in AsN entsprechend der Gleichung:

$$2\ As(NH_2)_3 \xrightarrow{-\ 3\ NH_3} As_2(NH)_3 \xrightarrow{-\ NH_3} 2\ AsN$$

zwei Mol NH_3 frei werden. Aus der Kurve Abb.7, S.33 geht hervor, daß auch bei -80° die ursprüngliche Substanz nur 0,75 Mol NH_3 pro Mol AsN enthält. Nimmt man an dieser Stelle die Verbindung $As_2(NH)_3$ an, dann sind nur 0,25 Mol NH_3 mehr als für das Imid berechnet vorhanden. Dieser Überschuß an NH_3 läßt sich auf zweierlei Weise erklären. Er kann einerseits auf eine evtl. Absorption innerhalb der festen Substanz $As_2(NH)_3$ zurückgeführt werden oder andererseits durch die Annahme der Existenz der Verbindung $As_4N_7H_9$ plausibel gemacht werden. Letztere wandelt sich sehr leicht unter Abgabe von einem Mol NH_3 in $As_2(NH)_3$ um.

Nimmt man für das $As_2(NH)_3$ eine dem Arsenolith bzw. Claudetit analoge Struktur an, dann wäre für $As_4(NH)_5(NH_2)_2$ die folgende denkbar:



Damit gewinnt die Annahme an größerer Wahrscheinlichkeit, daß durch die Ammonolyse des $AsCl_3$ die Verbindung $As_2(NH)_3$ gebildet wird, die sich unterhalb -40^o als beständig erweist und die NH_3 verliert, wenn sie Raumtemperatur annimmt, und sich dabei in $As_3N_4H_3$ umwandelt. Bei weiterem Erhitzen bis 250^oC wird mehr NH_3 abgegeben, und AsN entsteht als Endprodukt.

c) Ammonolyse des $SbCl_3$.

Im Gegensatz zum $AsCl_3$ verläuft die Ammonolyse bei den entsprechenden Sb-Verbindungen nicht vollständig, und somit ist es nicht möglich, das analoge $Sb_2(NH)_3$ zu isolieren. Obwohl das Produkt 20-25 mal mit einer ausreichenden Menge NH_3 gewaschen wurde, war es nicht möglich, eine absolut Cl-freie Substanz zu erhalten. Es ist eine experimentelle Tatsache, daß nach so häufigem Waschen NH_4Cl als Verunreinigung in der Substanz nicht mehr vorhanden sein kann.

Die einzige Möglichkeit, die sich in diesem Falle in Betracht ziehen läßt, ist eine partielle Ammonolyse entsprechend folgender Gleichung:

$$SbCl_3 + 3\ NH_3 \longrightarrow Sb(NH)Cl + 2\ NH_4Cl.$$

Das freie NH_4Cl kann leicht ausgewaschen werden, wobei dann die Ammonolyse weiter nach:

$$Sb(NH)Cl + NH_3 \longrightarrow SbN + NH_4Cl$$

verläuft. Die Stufe Sb(NH)Cl wurde nicht isoliert.
Diese letzte Reaktion verläuft vielleicht langsam, daß es nicht möglich ist, das Cl' vollständig zu entfernen. Die Annahme, daß das Produkt kein freies NH_4Cl enthält, sondern als Gemisch von Sb(NH)Cl und SbN anzusehen ist, wird durch die experimentellen Ergebnisse erhärtet. Wenn aus dem Cl'-Gehalt der Prozentsatz an Sb(NH)Cl, der im Gemisch vorliegt, berechnet wird und schließlich auch das gesamte Sb und aller Stickstoff bestimmt werden, liegen die Werte bei 86,31% und 9,93% N_2. Sie sind in guter Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Daten der Tab.11, S.35. Die kleinen Differenzen liegen innerhalb der experimentellen Fehlerbreite.

d) Ammonolyse des $BiCl_3$.

Schon die Natur des $BiCl_3$, das Eigenschaften eines typischen Salzes zeigt, ließ erwarten, daß bei einer entsprechenden Behandlung mit NH_3 kaum eine Ammonolyse ablaufen würde. So ergab denn die Reaktion von $BiCl_3$ in Aceton mit fl. NH_3 ein Produkt, das auch nach 20-25 maligem Auswaschen im Filtrat nur Spuren von Chlorid zeigte. Die Analyse der festen Substanz entsprach der Zusammensetzung $BiCl_3 \cdot 3\ NH_3$ s. Tab.12, S.37. Daraus kann jedoch nicht gefolgert werden, daß es sich dabei um ein Gemisch von Bi(NH)Cl und 2 NH_4Cl handelt, da letzteres ja mit NH_3 ausgewaschen worden wäre. Eine Ammonolyse hat mithin nicht stattgefunden. Die geringen Beträge an Cl und Bi, die rein qualitativ festgestellt wurden, sind wahrscheinlich auf ihre Löslichkeit in fl. NH_3 zurückzuführen, die schon E.C.FRANKLIN und KRAUS[29] erwähnt haben.

Aus dem Verhalten der Chloride der Elemente der fünften Haupt-Gruppe, ist ersichtlich, daß im Falle des PCl_3 eine vollständige Ammonolyse stattfindet und daß dabei die Verbindungen $P(NH_2)_3$ und $P_2(NH)_3$ entstehen, die C.HUGOT[15] schon beobachtet hatte. Auch beim $AsCl_3$ läuft eine völlige Ammonolyse ab, und die Verbindung $As_2(NH)_3$ wird schon bei sehr niedriger Temperatur gebildet. Dagegen verläuft die Reaktion beim $SbCl_3$ mit NH_3 nur unvollständig, und oftmaliges Waschen mit fl. NH_3 verwandelt das wahrscheinliche Produkt -Sb(NH)Cl- innerhalb einer angemessenen Beobachtungszeit nicht in SbN. Beim $BiCl_3$ nun kommt es erst garnicht zur Ammonolyse; das Reaktionsprodukt besteht aus einem Ammoniakat.

Daraus folgt mithin: Die Fähigkeit, eine Ammonolyse einzugehen, nimmt bei den Elementen der fünften Haupt-Gruppe - analog der III und IV Gruppe - mit steigendem Atomgewicht ab. Während aber der Hydrolyse auch noch wie bekannt die Halogenide des Wismuts unterliegen, werden bei derUmsetzung mit Ammoniak lediglich durchaus beständige Ammoniakate gebildet.

T E I L II

Titration von $SiCl_4$ in flüssigem NH_3 mit Kaliumamid.

Amide und Imide können wie Hydroxide als Säuren oder Basen reagieren. Als Säuren sollten sie daher mit Ammono-Basen in fl. NH_3 unter Bildung von Ammono-Salzen reagieren. Wir bezeichnen als Ammono-Salz entsprechend den Oxo- bzw. Hydroxosalzen solche Salze, bei denen anstelle von O bzw. OH die entsprechende isostere NH bzw. NH_2-Gruppe oder auch N selbst steht, da es in vielen Fällen bisher noch nicht möglich war, mit Sicherheit festzustellen, ob es sich um ein Amidosalz [z.B. $Na_2Me(NH_2)_6$ analog $Na_2Me(OH)_6$] oder ein Imidosalz [$Na_2Me(NH)_3$ analog dem Oxosalz Na_2MeO_3] oder ein Nitridosalz [z.B. Na_2MeN_2] handelt. Das steht in völliger Analogie zu den entsprechenden Erscheinungen im wässerigem Medium. Da wie eingangs erwähnt, die Ammonolyse wegen der wesentlich kleineren Dissoziationskonstanten des NH_3 im Vergleich zur Hydrolyse weniger stark in Erscheinung tritt, kann erwartet werden, daß viele Salze schwacher Säuren in fl. NH_3 beständig sind.

So kann man schließen, daß sich $Si(NH)_2$ analog SiO_2 als Säureanhydrid verhalten und Ammono-Salze entsprechend den unten gegebenen Gleichungen bilden wird, wobei nicht ohne weiteres vorherzusagen ist, ob es sich dabei um Amido- oder Imidosalze handeln wird, doch wird man wegen der Nichtexistenz des $Si(NH_2)_4$ wohl eher Imidosalze erwarten.

Rein theoretisch gesehen, wären bei der Titration von $SiCl_4$ mit KNH_2 in fl. NH_3 folgenden Reaktionen möglich, über deren Verlauf eine konduktometrische Untersuchung Aufschluß geben sollte, wenn man einmal von der Bildung höher aggregierter Imidosilikate absieht.

a) $SiCl_4 + 4\ KNH_2 \longrightarrow Si(NH)_2 + 4\ KCl + 2\ NH_3$,

b) $2\ Si(NH)_2 + 2\ KNH_2 \longrightarrow K_2Si_2(NH)_5 + NH_3$,

c) $Si(NH)_2 + 2\ KNH_2 \longrightarrow K_2Si(NH)_3 + NH_3$,

d) $2\ Si(NH)_2 + 6\ KNH_2 \longrightarrow K_6Si_2(NH)_7 + 3\ NH_3$,

e) $Si(NH)_2 + 4\ KNH_2 \longrightarrow K_4Si(NH)_4 + 2\ NH_3$.

Auch bei diesen Untersuchungen gelten wieder die schon beschriebenen Vorsichtsmaßregeln gegenüber O_2 und Feuchtigkeit.

Schon vor 30 Jahren ist eine Apparatur zur Titration in fl. NH_3 von E.ZINTL, J.GOUBEAU und W.DULLENKOPF[30] beschrieben worden, und kürzlich arbeiteten G.W.WATT und J.B. OTTO[31] sowie G.W.WATT und D.M.SOWARDS[32] mit einer etwas modifizierten Einrichtung. Jedoch beeinflußten noch einige apparative Unzulänglichkeiten die Genauigkeit ihrer Ergebnisse.

Dagegen wurde eine leistungsfähige und dabei vergleichsweise einfache Apparatur von E.KRONE[33] für die Titration von $SOCl_2$ entwickelt, die nach verschiedenen Verbesserungen, (s. Abb.10, S.48) die der absoluten Fernhaltung von Luft und Feuchtigkeit dienten, für die vorliegenden Versuche benutzt wurde.

a) Beschreibung der Apparatur.

Ein Vorratsgefäß V für fl. NH_3 ist direkt mit einem kalibrierten Gefäß K verbunden, das 250 ml faßt und in dem eine Lösung von KNH_2 in fl. NH_3 bereitet werden kann. Es ist mit einem Normalschliffstopfen S_2 ausgestattet. An dieser Stelle kann eine eingewogene Menge Kaliummetall (s. weiter unten) eingebracht werden. Vom Gefäß K kann die Lösung über die Glasverbindung I in die Bürette eingelassen werden. Kurz vor der Titration wird an dem Hahn H_3 das Kücken durch ein anderes aus TEFLON ersetzt, das sich leichter während der Titration betätigen läßt.

Das eigentliche Reaktionsgefäß R (s. Abb.9) hat einen Schliffaufsatz mit Anschmelzungen, die an ihrem oberen Ende in Normalschliffe übergehen. Der Schliff F dient der Verbindung der Bürette mit R, wohingegen durch B der Rührer führt. Die zu titrierende Substanz kann durch den Schliff C eingeführt werden. Sowohl um das Gefäß zu evakuieren, als auch um N_2 einzulassen, dient die Verbindung, die durch den Schliff D führt. An den Seiten des Aufsatzes sind zwei Glasrohre angebracht, die bis zum Boden des Titrationsgefäßes reichen,

und an ihrem unteren Ende je eine platinierte Platinelektrode 1,0 cm^2 beids. Oberfl. tragen. Als Anzeigegerät diente ein Konduktoskop Typ E 165 der Fa. Metrohm. Das Gefäß K, die Bürette und das Titrationsgefäß R sind mit einem doppelwandigem Glasmantel umgeben. Im inneren Teil des Mantels strömt die Kühlflüssigkeit, während der kaum zwischen den Wänden zur Wärmeisolation evakuiert ist und damit die

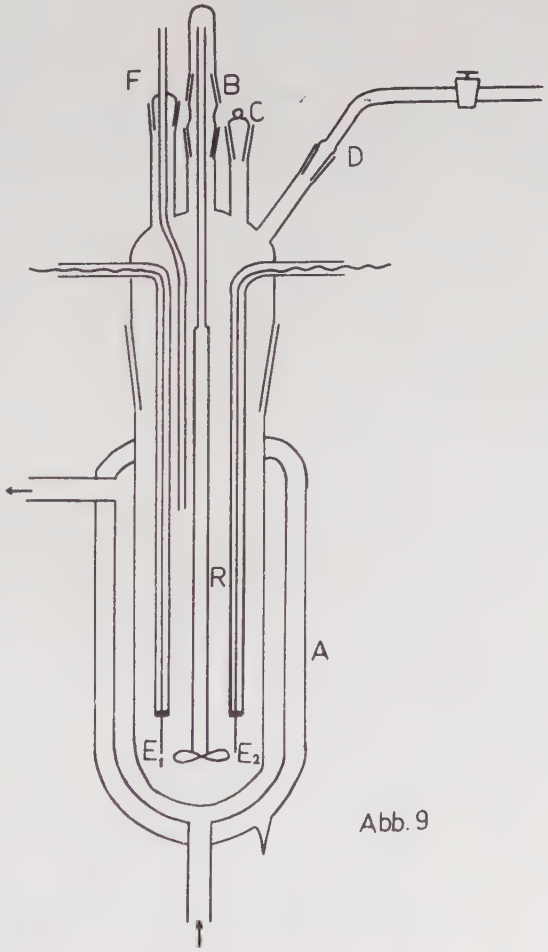


Abb. 9

Titrationsgefäß

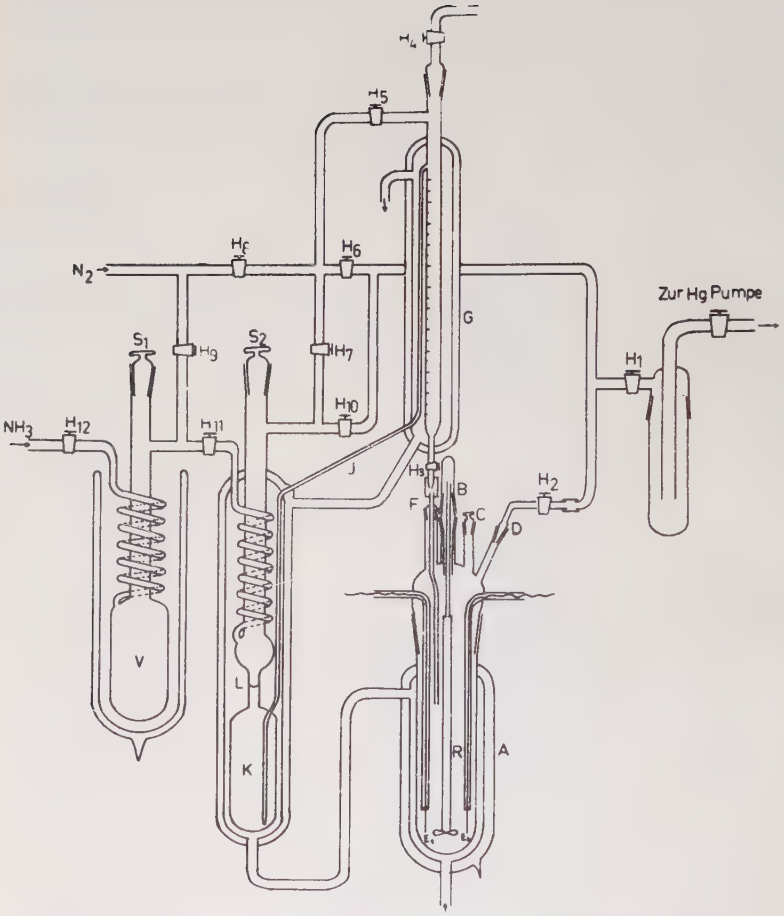


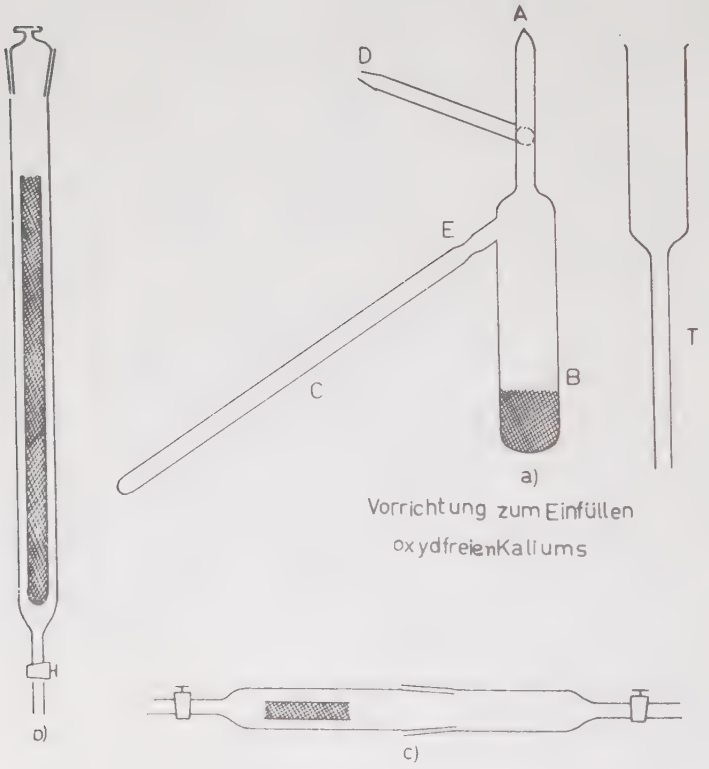
Abb.10
Gesamtapparatur zur Ausführung konduktometrischer Titration in fl. Ammoniak

Abb. 10a

Ablesung ermöglicht. Die konstante Temperatur von -60°C wurde durch einen COLORA TIEFKÜHLTHERMOSTATEN KT80 aufrechterhalten.

b) Methode zum Einfüllen oxydfreien Kaliums.

Das Glasrohr C wurde mit Kalium mit Hilfe der Einrichtung, die in Abb.11a gezeigt wird, gefüllt. Die Apparatur wurde sodann über D evakuiert und anschließend mit N_2 gefüllt. Nach Abschneiden bei A, strömte N_2 hindurch, und durch den Trichter T wurden an dieser Stelle 8-10 g reines K-Metall eingefüllt, die durch gelindes Erwärmen in den



Vorrichtung zum Einfüllen oxydfreien Kaliums

Abb 11

unteren Teil des Rohres B gelangten. Bei A wurde das Rohr abgeschmolzen, mehrmals evakuiert und mit N_2 gefüllt, um wirklich alle Spuren von O_2 auszuschließen. Danach wurde die ganze Apparatur nochmals evakuiert, das Rohr B wurde leicht erwärmt, und durch einfaches Drehen um D gelangte das Metall in das Rohr C. Dieses wurde bei E abgeschmolzen, in ein größeres Rohr, das vorher mit N_2 gefüllt worden war (s.Abb.11b), gesteckt und danach in eine "dry - box" gebracht.

c) Darstellung einer Kaliumamidlösung.

Ein 5-6 cm langes Stück des Rohres, das ungefähr 2g Kalium enthielt, wurde in der Stickstoffatmosphäre einer "dry - box" abgeschnitten und in ein besonderes Wägeröhrchen (s.Abb.11c) übergeführt und unter N_2 gewogen. Danach wurde es unter strömenden Stickstoff an ein langes Rohr P angesetzt, das auf das Gefäß K luftdicht aufgesetzt werden kann. Durch die Hähne H_8 und H_7 strömte N_2 nach K, das vorher mit fl. NH_3 gefüllt worden war. Der Stopfen S_2 wurde entfernt und das lange Rohr wurde mit dem Kalium in K eingeführt wie aus Abb.12 ersichtlich. Nach Öffnen von H_{10} verursachte einströmender N_2 in Gefäß K einen Druckanstieg und ließ das fl. NH_3 im inneren Rohr bis M hochsteigen, danach wurde der Druck durch Öffnen von H_2 wieder abgelassen. Durch mehrmaliges Wiederholen dieses Vorganges wurde das gesamte Metall in das Gefäß K heruntergelöst. Das Rohr P wurde herausgenommen und evtl. noch anhaftende Spuren von K bzw. KNH_2 durch Abspülen mit H_2O und Titration als Korrektur zur Einwaage bestimmt. Spuren von Fe_2O_3, das in das Gefäß K getan wurde, beschleunigten die KNH_2-Bildung, die wegen der Reinheit der Substanzen ohne diesen Zusatz auch nach mehr als einer Woche nicht vollständig war. Das leere Rohr, das zu Beginn der Operation mit K ausgewogen worden war, wurde sodann nach Waschen und Trocknen in dem ursprünglichen Wägeröhrchen vgl. Abb.11c zurückgewogen. Nach 6-8 Stunden, als die Lösung farblos geworden war, wurde weiteres NH_3 zur Lösung hineinkondensiert, bis die erforderliche Menge bei der Marke L erreicht war. Für eine gute

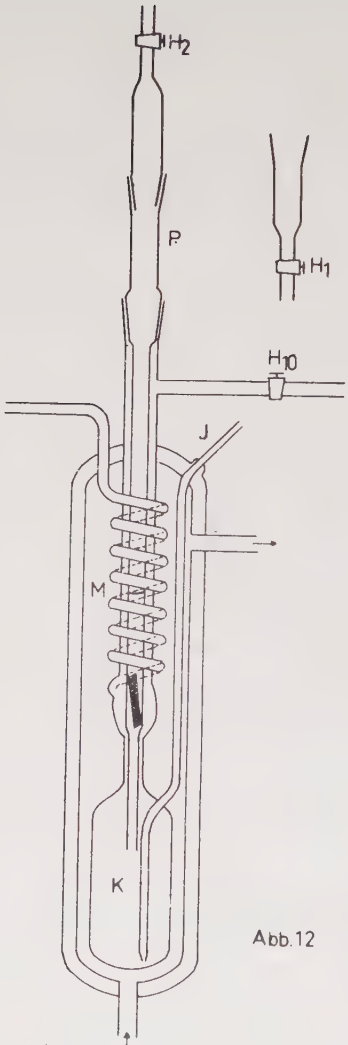


Abb.12

Einfüllen von Kalium in das Vorratsgefäß „K"

Durchmischung der KNH_2-Lösung sorgte eine O_2-freier Stickstoffstrom (zur O_2-Entfernung wurde der "Kupferturm" nach LEYER und RONGE verwendet), der vom Boden des Gefäßes K durch die Flüssigkeit perlte.

d) Durchführung der Messung.

Vor Beginn der eigentlichen Titration erschien es angebracht, zwei Probetitrationen durchzuführen. Dazu wurde eine eingewogene Menge frisch sublimiertes NH_4Cl in fl. NH_3 gelöst und mit KNH_2-Lösung titriert. Der zweite Versuch wurde analog unter Zusatz von 10 ml absolutem Äther durchgeführt. Sowohl das Gefäß R, welches in Abb.9 gesondert gezeigt worden ist, als auch die gesamte Apparatur wurde vorher zur Trocknung mit der Hochvakuumpumpe evakuiert und anschließend mit N_2 gefüllt. Danach wurde ein starker Strom von N_2 durch Öffnen der Hähne[+] H_8, H_6 und H_2 hindurch geleitet, und der Stopfen C entfernt. Eine genau eingewogene Menge NH_4Cl wurde danach mittels eines Trichters mit langem Ausfluß in R eingebracht, und der Stopfen C wieder eingesetzt. Sodann wurden darin ca. 40-50 ml NH_3 auf dem Wege über H_9, H_3, H_6 und H_2 aus dem Gefäß V kondensiert und mit dem Rührer B gut gerührt. An dem Hahn H_3 wurde nun unter beidseitig einströmenden Stickstoff das Kücken nach raschem Entfernen des Fetts aus der Hülse gegen das aus Teflon ausgetauscht, und der Hahn geschlossen[++]. Das Gefäß K stand nach Öffnen der Hähne H_7 und H_8 unter schwachem N_2-Druck; gleichzeitig wurde der Hahn H_4, der mit einem Trockenrohr verbunden war, geöffnet (in der Abb. nicht gezeigt). Nachdem die Bürette bis zur Marke gefüllt worden war, wurden die Hähne H_7 und H_8 geschlossen. Unter gutem Rühren konnte nunmehr von einem konstanten Leitwert ausgehend Milliliterweise KNH_2-Lösung hinzutitriert werden. Die Ergebnisse sind in Tab.13, S.54 und Tab.14, S.55 wiedergegeben.

+ Alle Hähne werden als geschlossen angenommen, wenn nicht anders erwähnt.

++ Dieser Austausch war nötig, da gefettete Glasküken wegen des Erhärtens des Fetts bei -60° nicht zu bewegen sind. Teflonküken erwiesen sich auch ohne Fettung bei -60° als hinreichend dicht und doch gut beweglich.

Tabelle 13

Messung 1: NH_4Cl - Lösung = 3,93 m Mol
KNH_2 - Lösung = 0,21 molar

KNH_2 cm^3	KNH_2 m Mol	Mol KNH_2/Mol NH_4Cl	Leitwert
2,0	0,42	0,106	95,0
4,0	0,84	0,212	93,0
6,0	1,26	0,318	91,0
8,0	1,68	0,424	88,5
10,2	2,14	0,541	86,5
12,1	2,54	0,642	83,0
13,0	2,73	0,690	76,5
14,0	2,94	0,742	69,5
15,0	3,15	0,795	62,5
16,0	3,36	0,848	55,5
17,0	3,57	0,901	50,5
18,3	3,84	0,970	47,5
19,4	4,03	1,03	45,5
20,6	4,33	1,09	44,5
21,6	4,54	1,14	43,5
23,0	4,83	1,22	43,0
25,3	5,32	1,34	42,5
27,3	5,74	1,45	42,8
29,5	6,20	1,56	43,0
31,3	6,36	1,66	43,0
33,3	6,99	1,76	43,2
35,3	7,41	1,87	43,5
37,3	7,84	1,98	43,8
39,5	8,30	2,09	44,0
41,8	8,78	2,22	44,2
43,3	9,08	2,30	44,5
45,5	9,56	2,40	44,8

Die graphische Darstellung der Kurve befindet sich auf S.55.

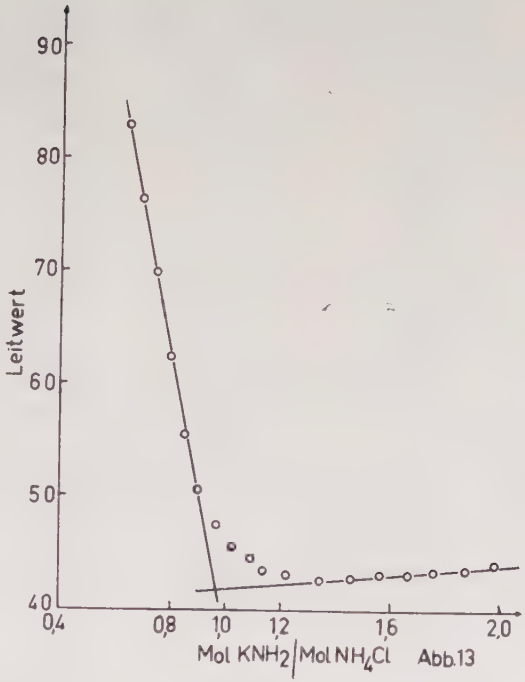


Abb.13

Tabelle 14

Messung 2: NH_4Cl - Lösung = 2,056 m Mol
KNH_2 - Lösung = 0,21 molar

KNH_2 cm³	KNH_2 m Mol	Mol KNH_2/Mol NH_4Cl	Leitwert
2,0	0,42	0,204	65,0
4,0	0,84	0,408	55,0
5,0	1,05	0,510	50,0
6,0	1,26	0,612	45,0
7,2	1,51	0,734	39,0
8,3	1,74	0,846	33,8
9,1	1,91	0,927	30,2
10,1	2,12	1,030	26,5
11,2	2,35	1,140	26,0

Fortsetzung von Tab.14

KNH_2 cm^3 2	KNH_2 m Mol	Mol KNH_2/Mol NH_4Cl	Leitwert
12,3	2,58	1,255	26,2
13,9	2,92	1,417	26,8
15,3	3,21	1,560	27,7
16,4	3,44	1,670	28,4
17,9	3,76	1,827	29,2
19,7	4,13	2,010	30,1
21,0	4,41	2,140	30,8
23,0	4,83	2,34	31,8
25,2	5,30	2,57	32,8
27,9	5,86	2,84	34,2
30,1	6,33	3,07	35,2
32,0	6,72	3,26	36,0
34,2	7,18	3,48	37,0
36,4	7,65	3,71	38,0
38,6	8,11	3,94	39,0
40,8	8,57	4,16	40,0
43,6	9,15	4,45	41,3
45,0	9,45	4,59	42,5
50,0	10,50	5,10	45,0

Die graphische Darstellung der Kurve befindet sich auf S.57.

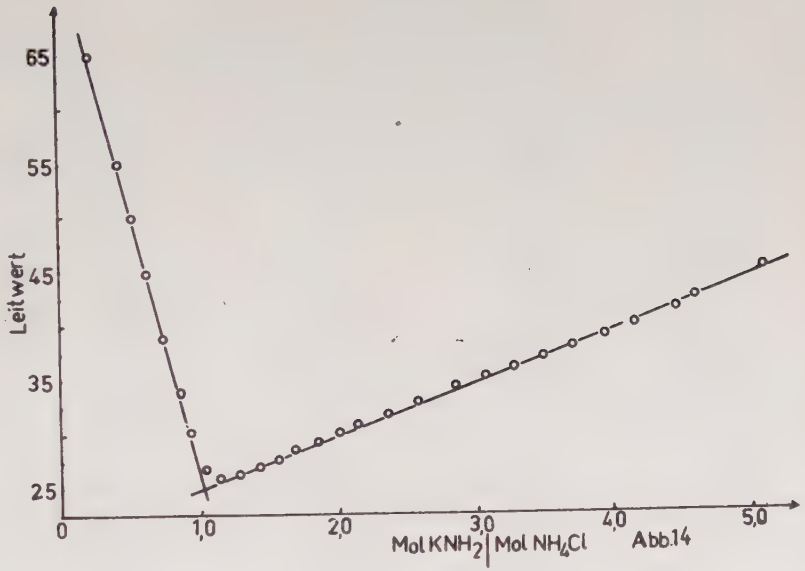


Abb.14

Für die Titration von $SiCl_4$ mit KNH_2 wurden zuerst 40-50 ml NH_3 im Gefäß R, wie vorstehend beschrieben kondensiert. Etwa 1,5-2,0 g frisch destilliertes $SiCl_4$ wurden nach genauem Auswägen mit absolutem Äther auf 100 ml aufgefüllt, 10 ml dieser Lösung nach R übergeführt und dort wie gewöhnlich mit KNH_2 titriert. Es erwies sich als vorteilhaft, vor Beginn der eigentlichen Titration ca. 12-13 ml KNH_2-Lösung hinzuzugeben. Zuerst sank der Leitwert bei der Zugabe von KNH_2, da es sowohl durch NH_4Cl als auch durch $Si(NH)_2$ neutralisiert wird.
weitere gemessene Mengen KNH_2 wurden hinzugegeben, bis der Leitwert anzusteigen begann. Die Meßwerte sind in Tab.15 wiedergegeben. War es erforderlich, die leere Bürette neu aufzufüllen, so geschah das leicht in der weiter oben mitgeteilten Weise. Da $Si(NH)_2$ in fl. NH_3 unlöslich ist und somit eine Suspension bildet, ist die Reaktion mit KNH_2 heterogen. Während der ganzen Titration strömte ein langsamer N_2-Strom über ein Trockenrohr durch den Hahn H_4 in die Aussenatmosphäre.

Tabelle 15

Messung 3: $SiCl_4$ - Lösung = 0,9120 m Mol
KNH_2 - Lösung = 0,1982 molar

KNH_2 cm^3	KNH_2 m Mol	Mol KNH_2/Mol $SiCl_4$	Leitwert
12,0	2,38	2,61	97,0
13,0	2,58	2,83	91,5
14,2	2,81	3,08	82,0
15,9	3,15	3,45	67,0
17,0	3,37	3,69	56,5
18,1	3,59	3,94	48,0
19,0	3,76	4,12	45,5
20,0	3,96	4,34	45,0
21,0	4,16	4,56	44,5
22,0	4,36	4,78	44,0
23,2	4,60	5,05	43,5
24,3	4,80	5,27	43,0
25,2	5,00	5,48	42,8
26,2	5,19	5,69	42,4
28,2	5,59	6,12	42,5
30,0	5,95	6,52	43,0
31,8	6,30	6,90	44,0
33,9	6,72	7,37	45,0
36,5	7,24	7,93	46,5
38,2	7,57	8,30	48,0
40,0	7,92	8,68	50,5
42,0	8,32	9,12	52,0
44,3	8,80	9,65	54,0
46,5	9,22	10,11	55,8
48,2	9,55	10,48	57,5
50,5	10,01	10,98	60,0

Die graphische Darstellung der Kurve befindet sich auf S.59.

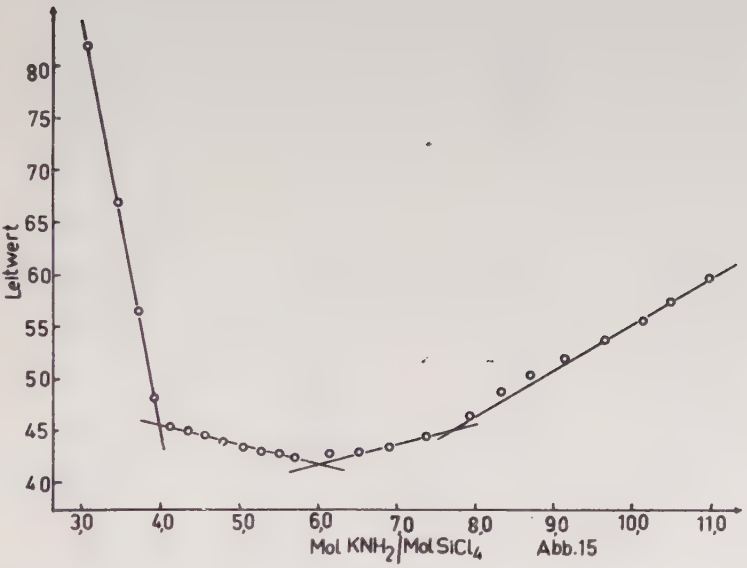


Abb.15

Tabelle 16

Messung 4: $SiCl_4$ - Lösung = 0,8824 m Mol
KNH_2 - Lösung = 0,1982 molar

KNH_2 cm^3	KNH_2 m Mol	Mol KNH_2/Mol $SiCl_4$	Leitwert
12,8	2,54	2,88	98,0
13,9	2,76	3,13	89,5
14,9	2,96	3,35	80,2
16,2	3,21	3,64	68,5
17,8	3,53	4,00	54,5
19,5	3,86	4,38	50,0
21,2	4,20	4,76	48,8
23,0	4,56	5,17	47,8
24,8	4,92	5,58	47,2
27,0	5,35	6,07	46,0
29,0	5,75	6,52	46,4
31,2	6,18	7,02	47,0
32,9	6,52	7,40	48,0

Fortsetzung von Tab.16

KNH_2 cm^3	KNH_2 m Mol	Mol KNH_2/Mol $SiCl_4$	Leitwert
35,0	6,94	7,88	49,0
37,0	7,33	8,33	51,4
39,3	7,79	8,85	53,2
41,8	8,28	9,42	55,0
43,0	8,52	9,68	56,5
45,0	8,92	10,12	57,5
47,0	9,31	10,56	59,0
48,5	9,61	10,88	60,0
50,0	9,90	11,20	61,0
52,0	10,30	11,67	62,5

Die Abb. dazu s.w.u.

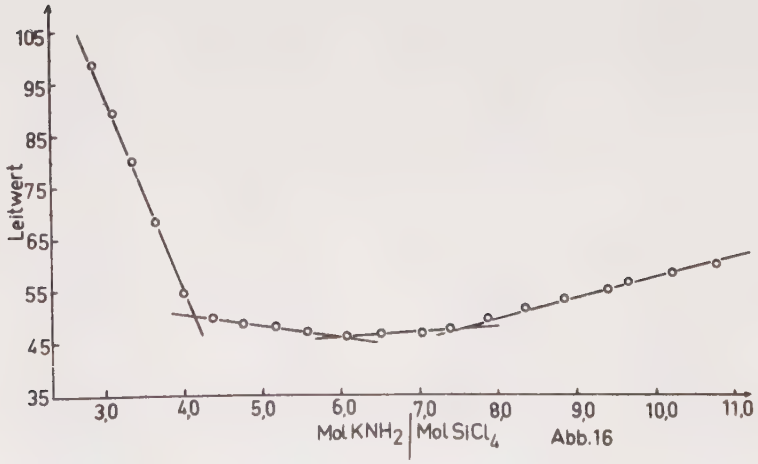


Abb.16

e) Rücktitration des überschüssigen KNH_2 mit NH_4Cl in fl NH_3.

Im Gefäß K wurde eine 0,2 m KNH_2-Lösung wie vorher beschrieben bereitet, von der eine abgemessene Menge (14-15m Mol KNH_2) in das Titrationsgefäß eingelassen wurde. Der Rest wurde abgepumpt, und das Gefäß zuerst mit Alkohol und danach mit reinem Äther gereinigt. 10 ml einer ätherischen Lösung von $SiCl_4$ von bekannter Konzentration wurden hinzugefügt und ca.1 Std. lang gut gerührt. Anschließend wurde eine Standardlösung von reinem und frisch sublimiertem NH_4Cl in fl. NH_3 bereitet, und der Überschuß von KNH_2 zurücktitriert. Die Ergebnisse sind in Tab.17,S.61 und Tab.18 S.62 wiedergegeben.

Tabelle 17

Messung 5: $SiCl_4$ - Lösung = 1,12 m Mol
KNH_2 - Lösung = 14,80 m Mol
NH_4Cl - Lösung = 0,4700 molar

NH_4Cl cm^3	NH_4Cl m Mol	Mol KNH_2/Mol $SiCl_4$	Leitwert
0	0	9,21	145,0
4,0	1,88	7,54	115,0
6,0	2,87	6,70	98,0
8,2	3,86	5,77	83,0
11,0	5,17	4,60	61,5
13,0	6,11	3,76	59,5
15,0	7,05	2,92	57,5
17,0	7,99	2,08	55,0
19,0	8,93	1,24	53,0
21,2	9,96	0,32	50,0
23,0	10,80	-	82,0
25,2	11,85	-	105,5
27,5	12,93	-	128,0
28,5	13,40	-	139,0
29,5	13,87	-	156,0

Die graphische Darstellung der Kurve befindet sich auf S.62.

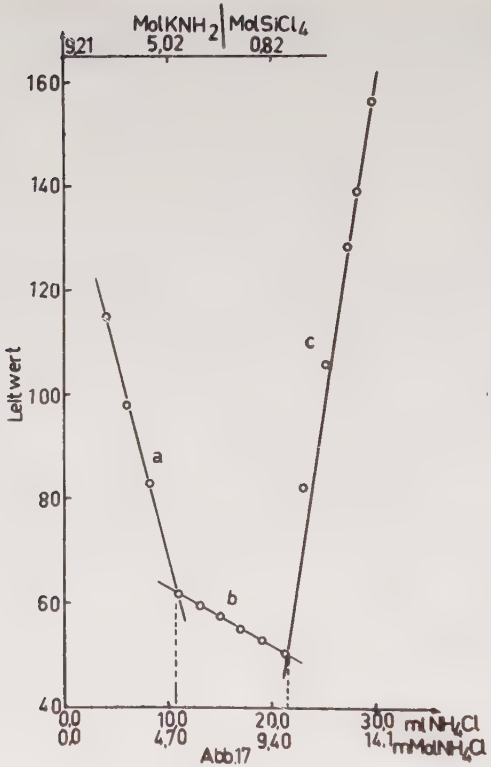


Abb.17

Tabelle 18

Messung 6: KNH_2 - Lösung = 13,86 m Mol
$SiCl_4$ - Lösung = 1,12 m Mol
NH_4Cl - Lösung = 0,2376 molar

NH_4Cl cm³	NH_4Cl m Mol	Mol KNH_2 / Mol $SiCl_4$	Leitwert
0	0	8,38	138,0
6,0	1,43	7,10	133,0
8,0	1,90	6,68	127,0
10,1	2,40	6,23	114,5
12,0	2,85	5,83	109,5
14,3	3,40	5,34	103,0
16,0	3,80	4,98	92,5

Fortsetzung von Tab.18

NH_4Cl cm^3	NH_4Cl m Mol	Mol KNH_2/Mol $SiCl_4$	Leitwert
18,0	4,28	4,55	85,0
20,0	4,75	4,13	80,5
22,0	5,23	3,71	77,0
24,0	5,70	3,29	75,0
26,0	6,18	2,86	74,5
28,0	6,65	2,44	74,0
30,0	7,13	2,01	73,5
32,4	7,60	1,59	47,0
34,4	8,17	1,08	58,5
36,0	8,55	0,74	71,0
38,0	9,04	0,30	83,5
40,0	9,50	-	95,0
43,0	10,22	-	112,5
45,2	10,74	-	125,0
47,2	11,22	-	136,5
49,0	11,64	-	146,5
54,5	12,94	-	173,5

Die graphische Darstellung der Kurve befindet sich auf S.64.

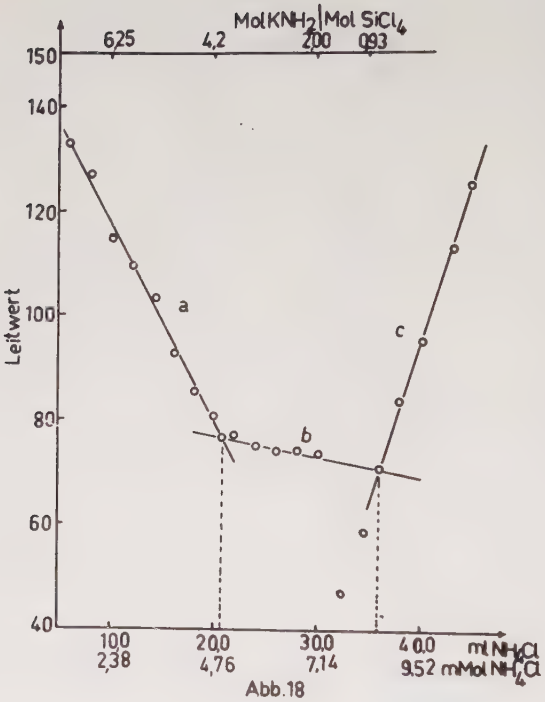


Abb.18

f) Titration von BCl_3 in fl. NH_3 mit KNH_2.

Durch Erhitzen eines Gemisches von KBH_4 und $AlCl_3$ auf 150-170°C, wurde BCl_3 dargestellt[54], das bei 12,5°C destilliert und danach mittels eines N_2-Stromes als Trägergas in absol. Äther eingeleitet wurde. Von der 1,5-2,0 %igen Lösung wurde ein aliquoter Teil entnommen und darin wie üblich das BCl_3 bestimmt. Mit dieser Standardlösung wurden zwei Titrationsreihen aufgenommen. Im ersten Fall (vgl. Tab.19) wurde der Leitwert nach jeweils zwei Minuten ermittelt, im zweiten (vgl. Tab.20) wurde mit jeder Zugabe solange gewartet, bis ein konstanter Leitwert angezeigt wurde. Es erwies sich als günstig, 10-15 ml KNH_2-Lösung gleich zu Beginn der Titration mit einem Mal zuzugeben, um etwa 75% des entstandenen NH_4Cl zu neutralisieren, und danach wie üblich zu verfahren.

Dabei wurde beobachtet, daß die Lösung am Anfang annähernd klar war und daß, als ca. 3 Mol KNH_2/Mol BCl_3 hinzugegeben waren, ein Niederschlag ausfiel, der sich auch nicht im Überschuß von KNH_2 löste. Die beobachteten Ergebnisse gehen aus den Tab.19 und 20 hervor.

Tabelle 19

Lessung 7: BCl_3 - Lösung = 1,54 m Mol
KNH_2 - Lösung = 0,2146 molar

KNH_2 cm^3	KNH_2 m Mol	Mol KNH_2/Mol BCl_3	Leitwert
12,0	2,58	1,680	100,0
13,1	2,82	1,834	96,0
14,0	3,06	1,960	91,0
15,3	3,23	2,142	82,0
16,5	3,50	2,310	71,5
18,0	3,87	2,520	61,0
19,0	4,08	2,660	53,0
20,3	4,33	2,842	44,5
21,0	4,51	2,940	37,0
22,1	4,76	3,094	34,5
23,0	4,94	3,220	32,5
24,0	5,16	3,360	30,5
25,1	5,40	3,514	28,0
26,4	5,68	3,696	25,0
27,3	5,88	3,822	24,0
28,4	6,11	3,976	27,5
29,0	6,24	4,060	28,5
30,2	6,50	4,228	29,5
31,1	6,69	4,354	30,0
32,2	6,93	4,508	30,5
33,1	7,12	4,634	31,0
34,0	7,30	4,760	31,5
35,0	7,53	4,900	32,0
36,0	7,74	5,040	32,5
37,0	7,96	5,180	33,0
38,0	8,16	5,320	33,5

Die graphische Darstellung der Kurve befindet sich auf S.66.

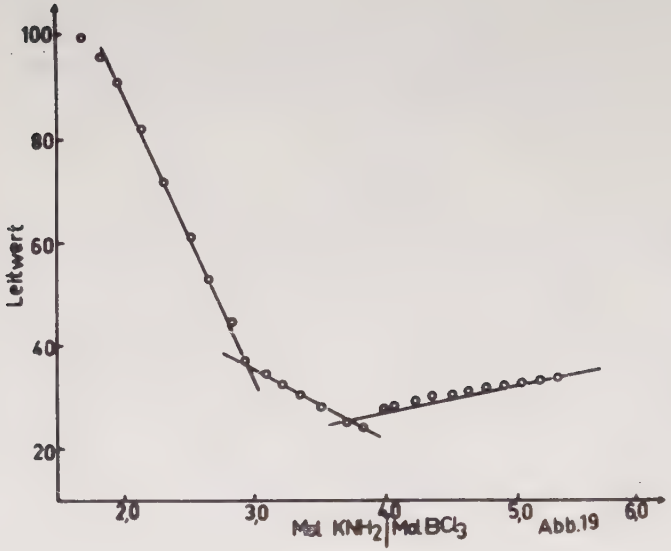


Abb.19

Tabelle 20

Messung 8: BCl_3 - Lösung = 1,54 m Mol
KNH_2 - Lösung = 0,2146 molar

KNH_2 cm^3	KNH_2 m Mol	Mol KNH_2/Mol BCl_3	Leitwert
12,0	2,58	1,68	98,0
15,0	3,22	2,10	72,0
16,0	3,44	2,24	63,0
17,0	3,65	2,38	55,0
18,0	3,87	2,52	45,5
19,0	4,08	2,66	36,5
20,0	4,30	2,80	30,0
21,0	4,51	2,94	21,5
22,0	4,73	3,08	15,0
23,0	4,94	3,22	14,0
24,0	5,16	3,36	14,0
25,0	5,37	3,50	13,8
26,0	5,58	3,64	13,6

Fortsetzung von Tab.20

KNH_2 cm^3	KNH_2 m Mol	Mol KNH_2/Mol BCl_3	Leitwert
27,0	5,80	3,78	13,5
28,0	6,02	3,92	13,8
30,0	6,45	4,20	14,8
32,0	6,88	4,48	16,0
34,0	7,30	4,76	17,0
36,0	7,74	5,04	18,5
38,0	8,16	5,32	19,5
40,0	8,60	5,60	21,0
42,0	9,02	5,88	22,2
44,0	9,45	6,06	23,5
46,0	9,88	6,44	24,8
48,0	10,30	6,72	26,0
50,0	10,74	7,00	27,0
52,0	11,17	7,28	28,2
54,0	11,60	7,56	29,2
56,0	12,02	7,84	30,5
58,0	12,46	8,12	31,5
60,0	12,88	8,40	32,5
62,0	13,30	8,68	33,8
64,5	13,85	9,03	35,0

Die Abb. dazu s.w.u.

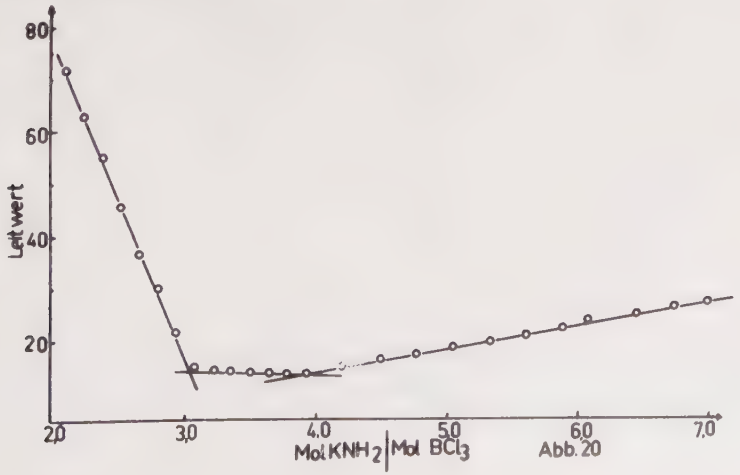


Abb. 20

g) Titration von PCl_3 in fl. NH_3 mit KNH_2.

1,5-2,0 g frisch dest. PCl_3 wurden nach der Einwaage mit absol. Äther auf 100 ml aufgefüllt. 10 ml dieser Lösung wurden unter den üblichen Vorsichtsmaßregeln in das Titrationsgefäß übergeführt und mit KNH_2 titriert. Auch hierbei war es zu Beginn notwendig, das entstandene Ammonchlorid etwa zu 75% zu neutralisieren, ehe die Titration in der üblichen Weise fortgesetzt wurde. Anfangs war die Lösung völlig klar, und ein dicker Niederschlag trat erst dann auf, als praktisch 3 Mol KNH_2 auf 1 Mol PCl_3 zugegeben worden waren. Auch nach einem Zusatz von 9-10 Mol KNH_2 pro Mol PCl_3 blieb dieser Niederschlag ungelöst+. Die Meßwerte der Tab. 21 und 22 wurden so ermittelt, daß jedes Mal nach Zugabe von 1-2 ml KNH_2-Lösung solange gewartet wurde, bis der Zeiger einen konstanten Wert anzeigte.

Tabelle 21

Messung 9: PCl_3 - Lösung = 1,27 m Mol
KNH_2 - Lösung = 0,20 molar

KNH_2 cm^3	KNH_2 m Mol	Mol KNH_2/Mol PCl_3	Leitwert
13,0	2,60	2,05	93,5
14,0	2,80	2,20	89,0
15,2	3,04	2,39	80,0
16,7	3,34	2,63	70,5
18,3	3,66	2,88	63,0
19,6	3,92	3,08	62,0
21,1	4,22	3,32	59,5
22,5	4,50	3,54	58,0
24,4	4,88	3,84	56,0
26,6	5,32	4,19	54,8
28,7	5,74	4,52	53,0

+ Wurde jedoch genügend NH_4Cl hinzugegeben, dann ging der Niederschlag fast völlig in Lösung. Eine Erklärung für diese Tatsache wird weiter hinten im theoretischen Teil gegeben.

Fortsetzung von Tab.21

KNH_2 cm^3	KNH_2 m Mol	Mol KNH_2/Mol PCl_3	Leitwert
31,2	6,24	4,91	50,5
33,9	6,78	5,33	49,0
36,1	7,22	5,68	47,5
38,0	7,60	5,98	46,5
40,4	8,08	6,36	47,0
42,5	8,30	6,55	47,5
44,5	8,90	7,01	48,0
46,5	9,30	7,32	48,4
49,3	9,86	7,75	48,8
51,8	10,36	8,15	49,2
54,0	10,80	8,50	49,6
56,0	11,20	8,82	50,0
58,4	11,68	9,20	50,6
60,5	12,10	9,53	51,2
62,5	12,50	9,85	51,6
64,0	12,80	10,09	52,0

Die Abb. dazu s.auf S.70.

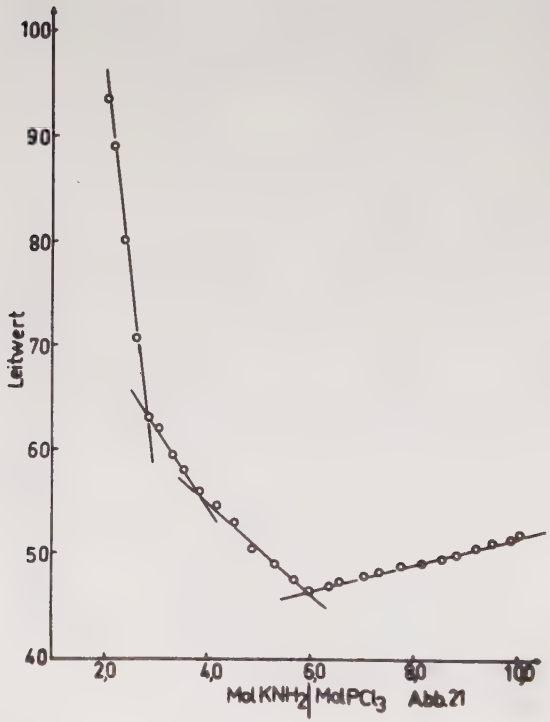


Abb. 21

Tabelle 22

Messung 10: PCl_3 - Lösung = 1,32 m Mol
KNH_2 - Lösung = 0,24 molar

KNH_2 cm³	KNH_2 m Mol	Mol KNH_2/Mol PCl_3	Leitwert
10,0	2,40	1,82	128,0
12,0	2,88	2,18	100,5
14,5	3,48	2,64	72,0
16,2	3,89	2,95	41,0
17,5	4,20	3,18	40,0
19,0	4,56	3,45	39,0
21,0	5,04	3,82	36,5
23,4	5,62	4,25	34,0

Fortsetzung von Tab.22

KNH_2 cm^3	KNH_2 m Mol	Mol KNH_2/Mol PCl_3	Leitwert
25,3	6,08	4,61	33,5
28,0	6,72	5,10	33,2
30,1	7,23	5,47	33,5
32,6	7,84	5,93	34,3
34,6	8,31	6,30	34,8
37,1	8,91	6,75	35,3
40,4	9,70	7,35	36,2
42,7	10,25	7,76	37,2
45,1	10,81	8,20	38,0
47,4	11,39	8,63	38,6
50,0	12,00	9,09	39,2
52,0	12,48	9,45	40,2

Die Abb. der Kurve s.w.u.

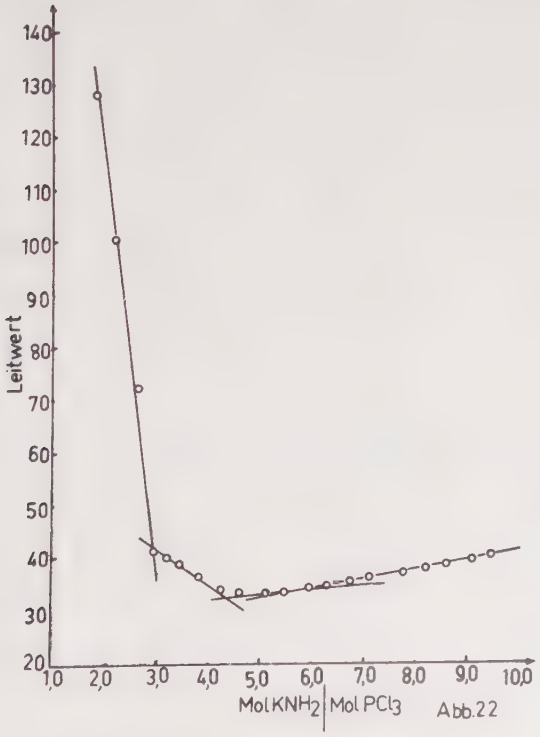


Abb.22

h) Titration von $AsCl_3$ in fl. NH_3 mit KNH_2.

Ganz analog wurde mit $AsCl_3$ verfahren, von dem 3-4 g in 100 ml Äther gelöst wurden; davon kamen dann 10 ml zu 40-50 ml NH_3, das in R kondensiert worden war. Bei dieser Reaktion fiel sofort im Gegensatz zu PCl_3 ein weißer Niederschlag von $As_2(NH)_3$ aus, der im Verlauf der Titration wie in den vorstehend beschriebenen Fällen ungelöst blieb. Auch hierbei wurden gleich zu Anfang wieder 15-20 ml KNH_2 hinzulaufen gelassen. Jede weitere Zugabe betrug ca. 2 ml KNH_2-Lösung, die Ablesung erfolgte immer nach zwei Minuten Wartezeit.

Die Werte finden sich in Tab. 23 und 24.

Tabelle 23

Messung 11: $AsCl_3$ - Lösung = 2,09 m Mol
KNH_2 - Lösung = 0,204 molar

KNH_2 cm^3	KNH_2 m Mol	Mol KNH_2/Mol $AsCl_3$	Leitwert
20,6	4,20	2,01	87,0
23,1	4,72	2,26	71,0
24,8	5,06	2,42	60,0
26,6	5,43	2,60	46,5
28,6	5,84	2,80	32,5
30,6	6,24	2,90	28,0
32,6	6,69	3,22	27,5
35,1	7,17	3,43	27,0
36,7	7,48	3,58	26,0
38,6	7,88	3,77	25,5
40,6	8,28	3,97	26,0
42,9	8,75	4,18	27,5
44,8	9,15	4,38	29,5
47,1	9,60	4,60	32,0
49,0	10,00	4,78	33,5
50,9	10,39	4,97	34,5
52,9	10,80	5,16	35,5
54,8	11,18	5,36	37,0
56,9	11,60	5,56	38,5

Fortsetzung von Tab.23

KNH_2 cm³	KNH_2 m Mol	Mol KNH_2/Mol $AsCl_3$	Leitwert
58,8	12,00	5,75	40,5
60,9	12,40	5,95	42,5
63,1	12,88	6,15	45,5
64,7	13,20	6,33	47,0
66,9	13,64	6,53	49,0
69,3	14,10	6,77	51,0
70,8	14,43	6,93	53,0

Die Abb. der Kurve s.w.u.

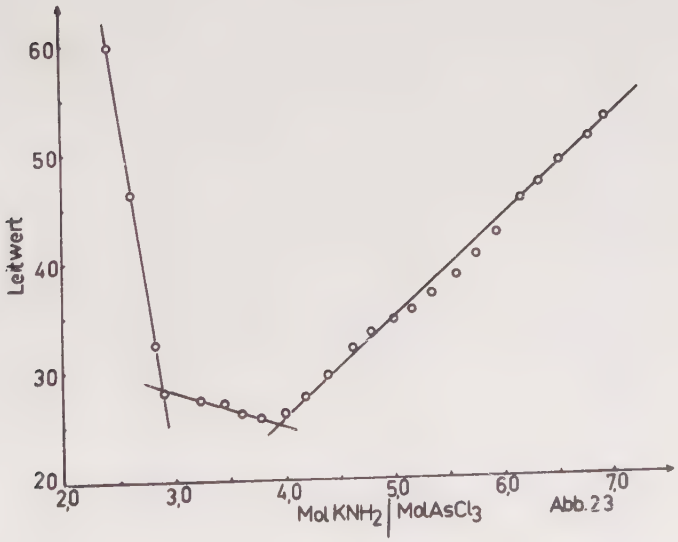


Abb. 23

Tabelle 24

Messung 12: $AsCl_3$ - Lösung = 2,09 m Mol
KNH_2 - Lösung = 0,204 molar

KNH_2 cm^3	KNH_2 m Mol	Mol KNH_2/Mol $AsCl_3$	Leitwert
20,0	4,08	1,96	120,0
22,3	4,55	2,18	99,5
24,3	4,96	2,37	78,5
26,1	5,33	2,55	61,5
28,1	5,73	2,73	45,0
30,1	6,14	2,94	34,0
32,1	6,55	3,14	32,0
34,1	6,95	3,33	30,5
36,1	7,36	3,52	28,5
38,2	7,79	3,73	27,0
40,3	8,22	3,94	25,5
42,1	8,58	4,12	24,5
44,0	8,98	4,30	23,5
46,3	9,45	4,53	24,0
48,3	9,85	4,72	25,0
50,1	10,21	4,90	26,0
52,2	10,64	5,10	27,5
54,0	11,02	5,28	29,0
56,2	11,47	5,50	31,0
58,0	11,83	5,67	32,5
60,3	12,30	5,88	34,5
62,1	12,68	6,07	36,5
64,2	13,10	6,27	37,5
66,3	13,52	6,48	39,0
68,3	13,93	6,67	40,5
70,0	14,28	6,84	42,0

Die graphische Darstellung der Kurve befindet sich auf S.75.

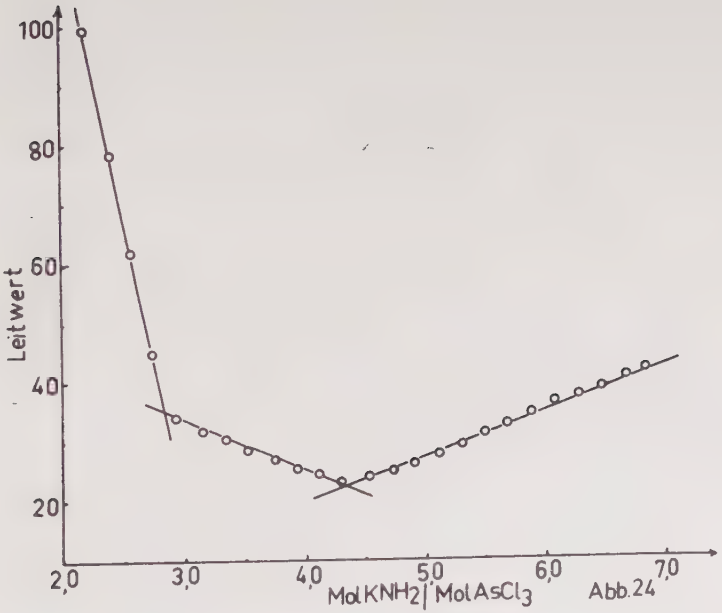


Abb. 24

T H E O R E T I S C H E R T E I L

a) Titration von $SiCl_4$ mit KNH_2.

Wie erwartet zeigen die Titrationskurven (Abb.15 u. 16,S.59 bzw. 60) von $SiCl_4$ mit KNH_2 drei bestimmte Knickpunkte. Der erste tritt auf, wenn 4 Mol KNH_2 pro Mol $SiCl_4$ zugegeben sind, und zeigte die vollständige Neutralisation des NH_4Cl, das bei der Reaktion gebildet wird, an. Der zweite Knickpunkt tritt nach der Zugabe von 6 Mol KNH_2 auf und entspricht damit der Bildung des Dikaliumsiliciumtriimid $K_2Si(NH)_3$, dem Imidometasilikat, das dem Metasilikat K_2SiO_3 analog ist. Die folgenden Gleichungen könnten den Verlauf der Reaktion bzw. Titration wiedergeben:

I $\quad SiCl_4 + 6\ NH_3 \longrightarrow Si(NH)_2 + 4\ NH_4Cl$

$\quad [NH_4Cl + KNH_2 \longrightarrow KCl + 2\ NH_3] \cdot 4$

$\quad SiCl_4 + 4\ KNH_2 \longrightarrow Si(NH)_2 + 4\ KCl + 2\ NH_3$

II $\quad Si(NH)_2 + 2\ KNH_2 \longrightarrow K_2Si(NH)_3 + NH_3$.

Die Verbindung $K_2Si(NH)_3$ kann anderseits als eine Anlagerungsverbindung mit Kaliumamid angesehen werden und als $Si(NH)_2 \cdot 2\ KNH_2$ geschrieben werden. Die weitere Zugabe von KNH_2-Lösung ergibt den dritten Knick bei 8 Mol KNH_2 pro Mol $SiCl_4$ und kann wie folgt beschrieben werden:

III $\quad Si(NH)_2 + 4\ KNH_2 \longrightarrow K_4Si(NH)_4 + 2\ NH_3$ oder

$\quad K_2Si(NH)_3 + 2\ KNH_2 \longrightarrow K_4Si(NH)_4 + NH_3$.

Um die Ergebnisse zu kontrollieren, wurde $SiCl_4$ mit überschüssiger konz. KNH_2-Lösung behandelt (14-15 m Mol KNH_2), und der Überschuß an KNH_2 mit einer eingestellten NH_4Cl-Lösung zurücktitriert. Die Werte sind in Abb.17 u. 18, S.62 bzw. 64 graphisch aufgetragen. Auf den ersten Blick scheint die Interpretation dieser Kurven etwas kompliziert zu sein, doch lassen sie sich eindeutig erklären. So bedeutet der erste Ast (a) der Titrationskurve, daß das überschüssige KNH_2 in der Lösung durch NH_4Cl neutralisiert wird. Für den nunmehr langsamer abfallenden Teil (b) der Kurve folgt aus dem Verbrauch an NH_4Cl, daß außerdem in der Lösung die

Verbindung $K_4Si(NH)_4$ vorliegt[+], deren vollständige Ammonolyse durch NH_4Cl zu $Si(NH)_2$ sich über diesen Kurvenabschnitt erstreckt. Unmittelbar danach steigt der Leitwert durch den weiteren Zusatz von NH_4Cl ganz normal an. Unter Berücksichtigung dieser Erscheinung können folgende Reaktionen angenommen werden:

IV $SiCl_4 + x\ KNH_2 \longrightarrow K_4Si(NH)_4 + (x-8)KNH_2 + 4KCl + 4NH_3$

$\left[KNH_2 + NH_4Cl \longrightarrow KCl + 2\ NH_3\right] \cdot (x-8)$

V $K_4Si(NH)_4 + 4\ NH_4Cl \longrightarrow Si(NH)_2 + 4\ KCl + 6\ NH_3$

(worin x die Anzahl Mole des vorgelegten KNH_2 bedeutet)

Jedoch war der bei der Rücktitration der für das Metaimidosilikat $K_2Si(NH)_3$ zu erwartende Knickpunkt nicht zu beobachten, der durch folgende Reaktion hätte verursacht sein müssen:

$K_4Si(NH)_4 + 2\ NH_4Cl \longrightarrow K_2Si(NH)_3 + 2\ KCl + 3\ NH_3$,

die somit der ersten Hälfte der gesamten Ammonolysereaktion entsprechen würde, daß er nicht gefunden wird, hat einen einfachen experimentellen Grund. Während sonst mit 0,2 n KNH_2-Lösung titriert wurde, mußte hier mit 0,5 n NH_4Cl-Lösung titriert werden, wodurch das Kurvenstück (b) so kurz wird, daß die Meßpunkte infolge der Streuung der Einzelwerte keine Extrapolation mehr zulassen. Auch auf den Abb.15 u.16, S.59 bzw.60 ist zu sehen, daß die durch die unterschiedlichen Leitwerte für $K_2Si(NH)_3$ und $K_4Si(NH)_4$ bedingte Änderung der Steigung der Leitkurven recht gering ist, aber dort noch ausreicht um die Äquivalenzpunkte festzulegen. In der Abb.18, S.64 - hier war die verwendete NH_4Cl-Lösung halb so konzentriert wie bei den vorhergehenden Titrationen (vgl. Abb.17, S.62)-liegen einige Punkte außerhalb des schwachen Abfalls der Kurve. Das kann entweder auf eine unregelmäßige Rührung zurückgeführt werden, oder es ist auch möglich, daß das intermediäre $K_2Si(NH)_3$ dafür verantwortlich ist, das sofort ammonolysiert, wenn die erforderliche Menge NH_4Cl vorhanden ist. War dagegen die Konzentration der oben

---

+ Es handelt sich um eine Suspension.

angeführten NH_4Cl-Lösung doppelt so stark, dann würde diese Abweichung nicht beobachtet. (s. Abb.17, S.62)

b) Titration von BCl_3 mit KNH_2.

Die Auswertung der Kurven, die bei der Titration von BCl_3 erhalten wurden, zeigen zwei definierte Knickpunkte. Der erste tritt auf, sobald 3 Mol KNH_2 auf ein Mol BCl_3 zugesetzt sind, und der zweite wird nach der Zugabe von insgesamt 4 Mol beobachtet. Die rasche Abnahme des Leitwertes bis zum ersten Knick (vgl. dazu Abb.19, S.66 und Abb.20, S.67) wird auf die Neutralisation des entstandenen NH_4Cl zurückgeführt. Der weitere Verbrauch an KNH_2 während der Titration ergibt einen flacheren Verlauf der Kurve, was auf die Bildung von $KB(NH)_2$ zurückgeführt wird. Danach steigt der Leitwert wie gewöhnlich infolge überschüssigen KNH_2 an. Folgende Reaktionen können den Verlauf der Titration wiedergeben:

I
$$BCl_3 + 6\ NH_3 \longrightarrow B(NH_2)_3 + 3\ NH_4Cl$$
$$\left[NH_4Cl + KNH_2 \longrightarrow KCl + 2\ NH_3\right] \cdot 3$$
$$B(NH_2)_3 + KNH_2 \longrightarrow KB(NH_2)_4$$
$$BCl_3 + 4\ KNH_2 \longrightarrow KB(NH_2)_4 + 3\ KCl \qquad \text{oder}$$

II
$$BCl_3 + 5\ NH_3 \longrightarrow B(NH_2)NH + 3\ NH_4Cl$$
$$\left[NH_4Cl + KNH_2 \longrightarrow KCl + 2\ NH_3\right] \cdot 3$$
$$B(NH_2)NH + KNH_2 \longrightarrow KB(NH_2)_2 \cdot NH$$
$$BCl_3 + 4\ KNH_2 \longrightarrow KB(NH_2)_2NH + 3\ KCl + NH_3 \qquad \text{oder}$$

III
$$2\ BCl_3 + 9\ NH_3 \longrightarrow B_2(NH)_3 + 6\ NH_4Cl$$
$$\left[NH_4Cl + KNH_2 \longrightarrow KCl + 2\ NH_3\right] \cdot 6$$
$$B_2(NH)_3 + 2\ KNH_2 \longrightarrow 2\ KB(NH)_2 + NH_3$$
$$2\ BCl_3 + 8\ KNH_2 \longrightarrow 2\ KB(NH)_2 + 6\ KCl + 4\ NH_3 \qquad \text{bzw.}$$
$$BCl_3 + 4\ KNH_2 \longrightarrow KB(NH)_2 + 3\ KCl + 2\ NH_3 \qquad \text{oder}$$

IV
$$BCl_3 + 4\ NH_3 \longrightarrow BN + 3\ NH_4Cl$$
$$\left[NH_4Cl + KNH_2 \longrightarrow KCl + 2\ NH_3\right] \cdot 3$$
$$BN + KNH_2 \longrightarrow KB(NH)_2$$
$$\overline{BCl_3 + 4KNH_2 \longrightarrow KB(NH)_2 + 3\ KCl + 2\ NH_3}.$$

Aus diesen Gleichungen geht hervor, daß theoretisch vier Möglichkeiten bestehen, um das Zustandekommen der beiden Knickpunkte zu erklären. Nämlich in jedem Fall entstehen 3 Mol NH_4Cl auf ein Mol BCl_3, was dem ersten Punkt entspricht. Weiterhin zeigt jede der drei Verbindungen $KB(NH_2)_4$; $KB(NH_2)_2NH$ oder $KB(NH)_2$ ein Verhältnis von K:B wie 1:1. So läßt sich aus der Titrationskurve schwer darauf schließen, welche der drei Verbindungen tatsächlich am zweiten Knickpunkt vorliegt. Die Verbindung $KB(NH_2)_4$ sollte erwartungsgemäß im Vergleich zu $KB(NH_2)_2NH$ in fl. NH_3 löslicher sein, während $KB(NH)_2$ die geringste Löslichkeit von allen zu zeigen scheint. Eine naheliegende Deutung ist daher die Annahme der Existenz von $KB(NH)_2$ am zweiten Knickpunkt; jedoch wäre dabei nur die polymerisierte Form in Betracht zu ziehen.

c) Titration von PCl_3 mit KNH_2.

Die Abb.21, S.70 und Abb.22, S.71 der Titration von PCl_3 mit KNH_2 zeigen drei definierte Knickpunkte, die bei den molaren Verhältnissen von KNH_2:PCl_3 wie 3:1; 4:1 und 6:1 auftreten. Der erste Wendepunkt dürfte auf die 3 Mole NH_4Cl, die während der Ammonolyse entstanden sind, zurückzuführen sein. Der zweite kann ganz analog dem vorstehend Gesagten den möglichen Verbindungen $KP(NH_2)_4$, $KP(NH_2)_2NH$ bzw. $KP(NH)_2$ zugeordnet werden. Auch in diesem Fall liegt möglicherweise eine polymere -Verbindung $\left[KP(NH)_2\right]_x$ vor, da unmittelbar nach der Neutralisation des NH_4Cl, d.h. nach Überschreiten des ersten Knickpunktes ein weißer kristalliner Niederschlag ausfällt, der auch bei weiterem Zusatz von KNH_2 (10:1) nicht wieder in Lösung geht. Die an dieser Stelle möglicherweise ablaufenden Reaktionen werden in folgenden Gleichungen wiedergegeben:

a) $PCl_3 + 4\ KNH_2 \longrightarrow \underset{I}{KP(NH_2)_4} + 3\ KCl,$

b) $PCl_3 + 4\ KNH_2 \longrightarrow \underset{II}{KP(NH_2)_2NH} + 3\ KCl + NH_3,$

c) $PCl_3 + 4\ KNH_2 \longrightarrow \underset{III}{KP(NH)_2} + 3\ KCl + 2\ NH_3.$

Der dritte Knickpunkt, der den Umsatz von 6 Mol KNH_2 deutlich macht, kann vielleicht wie folgt erklärt werden:

$$PCl_3 + 6\ KNH_2 \longrightarrow K_3P(NH)_3 + 3\ KCl + 3\ NH_3.$$

Da die Verbindung $K_3P(NH)_3$ nach dem zweiten Knick 2 Mol KNH_2 erfordert, ist es auch möglich, daß die an diesem Punkt entstandene Verbindung - sei es nun I, II oder auch III - weiter mit KNH_2 unter Bildung von $K_3P(NH)_3$ nach foldendem Schema reagiert:

$$\underset{I}{KP(NH_2)_4} + 2\ KNH_2 \longrightarrow K_3P(NH)_3 + 3\ NH_3,$$

$$\underset{II}{KP(NH_2)_2NH} + 2\ KNH_2 \longrightarrow K_3P(NH)_3 + 2\ NH_3,$$

$$\underset{III}{KP(NH)_2} + 2\ KNH_2 \longrightarrow K_3P(NH)_3 + NH_3.$$

Die Verbindung $K_3P(NH)_3$ kann auch ebenso durch $P\begin{smallmatrix}NHK\\NHK\\NHK\end{smallmatrix}$ wiedergegeben werden, worin ein H-Atom jeder NH_2-Gruppe durch ein K ersetzt ist. Wird zu der letztgenannten Verbindung überschüssiges NH_4Cl in fl. NH_3 gegeben, so läuft die Ammonolyse wieder in entgegengesetzter Richtung ab und läßt dabei die Verbindung $P(NH_2)_3$, $P(NH_2)NH$ bzw. $P_2(NH)_3$ entstehen

d) Titration von $AsCl_3$ mit KNH_2.

Der Titration von $AsCl_3$ mit KNH_2 lag die Annahme zu Grunde, daß hier bei dem PCl_3 analoge Verhältnisse vorliegen. Wenn auch die ersten beiden Knickpunkte beim Verhältnis von KNH_2:$AsCl_3$ wie 3:1 und 4:1 auftraten, so wurde doch der dritte der beim Verhältnis 6:1 erwartet wurde, nicht beobachtet. Im Falle des $AsCl_3$ jedoch beginnt der Leitwert ganz normal kurz hinter dem zweiten Knickpunkt anzusteigen (vgl. Abb.23, S.73 und Abb.24, S.75) und deutet dadurch an, daß eine weitere Reaktion mit KNH_2 nicht stattfindet. Wie wir im ersten Teil der vorliegenden Arbeit gesehen haben, ergibt die Ammonolyse von $AsCl_3$ auch bei sehr niedriger Temperatur

nur $As_2(NH)_3$. Deshalb liegt im Gegensatz zu BCl_3 oder PCl_3 ein ganz eindeutiger Mechanismus für die Reaktion vor. Der erste Knick wird sicherlich durch die 3 Mole NH_4Cl, die bei der Ammonolyse entstanden sind, hervorgerufen, wogegen der zweite der Bildung der Verbindung $[KAs(NH)_2]_x$ zugeschrieben werden kann. Das Schema aller Reaktionen wäre dann:

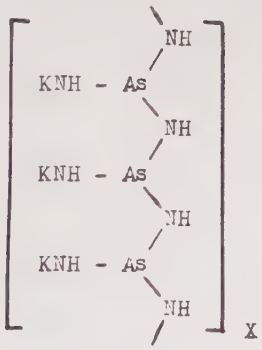
$$2\ AsCl_3 + 9\ NH_3 \longrightarrow As_2(NH)_3 + 6\ NH_4Cl$$
$$[\,NH_4Cl + KNH_2 \longrightarrow KCl + 2\ NH_3\,]\cdot 6$$
$$As_2(NH)_3 + 2\ KNH_2 \longrightarrow 2\ KAs(NH)_2 + NH_3$$
$$2\ AsCl_3 + 8\ KNH_2 \longrightarrow 2\ KAs(NH)_2 + 6\ KCl + 4\ NH_3$$

oder

$$AsCl_3 + 4\ KNH_2 \longrightarrow KAs(NH)_2 + 3\ KCl + 2\ NH_3.$$

Das gebildete $KAs(NH)_2$ ist in fl. NH_3 unlöslich, es kann daher nicht in der monomeren Form vorliegen.

Als polymerisierte Verbindung wäre dann wie folgt zu schreiben:



T E I L III

D A R S T E L L U N G D E R I M I D O S I L I K A T E

Die Titrationsversuche mit $SiCl_4$, $AsCl_3$, BCl_3, PCl_3 führen also zu dem Resultat, daß mit Ammonobasen offenbar salzartige den Oxo- bzw. Hydroxosalzen analoge Ammonosalze und zwar wahrscheinlich den Oxosalzen analoge Imidosalze gebildet werden. Ihr salzartiger Charakter aber ist offenbar geringer als der der analogen Oxosalze, was ja in der durch die geringere Elektronegativität des O im Vergleich zu N bedingten geringeren Polarität seine Ursache hat. Die Salze dissoziieren also weniger und sind viel schwerer in NH_3 löslich als die analogen Oxosalze in Wasser. Dies Verhalten entspricht durchaus dem der Alkaliamide, die im Vergleich zu den Hydroxiden viel schwächer basisch sind und zudem auch viel weniger löslich in NH_3 als die Hydroxide in H_2O. Hinzu kommt noch die durch die polymere Natur der meisten Substanzen bedingte Schwerlöslichkeit.

Ergaben also die Titrationsversuche von $SiCl_4$ mit KNH_2 den Beweis für die Existenz von Verbindungen wie $K_2Si(NH)_3$ und $K_4Si(NH)_4$ bei -60°, so schien es für den Verfasser interessant, die Darstellung solcher Verbindungen auch durch Reaktionen ohne Lösungsmittel bei vergleichsweise höheren Temperaturen zu versuchen. Die Systeme $NaNH_2$-$Si(NH)_2$ und KNH_2-$Si(NH)_2$ wurden in diesem Zusammenhang deshalb eingehend untersucht, weil gerade hier die günstigsten Verhältnisse vorzuliegen schienen, denn das $Si(NH)_2$ ist bis ca. 300° nach unseren und Glemsers Befunden stabil, und wenn bis zu dieser Temperatur Reaktion eintrat, konnte die Bildung von Imido- oder Amidosilikaten erwartet werden, und das umso mehr, als die Alkaliamide schon um 200° ($NaNH_2$ Smp. 210°) schmelzen. Da das $As_2(NH)_3$ schon unterhalb Zimmertemperatur unter NH_3-Abgabe zerfällt, konnten analoge Versuche wie bei $Si(NH)_2$ nicht durchgeführt werden. Es scheint, daß dabei mehrere Imidosalze gewonnen werden können in Abhängigkeit von den Mengen der Ausgangsstoffe und der Temperatur,

bei der die Reaktion durchgeführt wird. Man kann in Analogie zu den Oxosilikaten folgende Möglichkeiten in Betracht ziehen:

$$2\ MeNH_2 + 2\ Si(NH)_2 \longrightarrow Me_2Si_2(NH)_5 + NH_3,$$
$$2\ MeNH_2 + Si(NH)_2 \longrightarrow Me_2Si(NH)_3 + NH_3,$$
$$6\ MeNH_2 + 2\ Si(NH)_2 \longrightarrow Me_6Si_2(NH)_7 + 3\ NH_3,$$
$$4\ MeNH_2 + Si(NH)_2 \longrightarrow Me_4Si(NH)_4 + 2\ NH_3,$$

wobei Me Na oder K bedeutet.

Die Verbindungen $NaNH_2$, KNH_2 und $Si(NH)_2$ sind sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Nach O.GLEMSER und P.NAUMANN[12] wandelt sich $Si(NH)_2$ bei ca. 400° in $Si_3N_5H_3$ um. Bezüglich der Stabilität des $NaNH_2$ teilte TITHERLEY[35] mit, daß es sich beim Erhitzen auf 450° im Silbertiegel im H_2-Strom nur sehr langsam zersetzt. Um ganz sicher zu gehen, ist es daher zweckmäßig, diese Reaktionen unterhalb 400°C zu untersuchen. Bei der Natur der Ausgangs- und Endprodukte war es notwendig, auch hier eine Apparatur zu konstruieren, die es gestattet, unter völligem Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff zu arbeiten. Diese Apparatur und ihre Arbeitsweise seien im folgenden beschrieben: (vgl. Abb.25).

A. BESCHREIBUNG DER APPARATUR

Das eigentliche Reaktionsgefäß R besitzt einen Schliffaufsatz mit vier Anschmelzungen. Von einem der seitlichen Rohre führt eine Verbindung zur Vakuumpumpe, während die andere mit dem Gefäß A verbunden ist, das mit fl. Luft gekühlt wird, um darin das NH_3 zu kondensieren, das während der Reaktion entsteht. Von den beiden oberen 14,5 Normalschliffen dient einer zur Zufuhr von N_2 oder NH_3 und der andere zur Aufnahme des Thermoelementes. Das Gefäß R wird durch einen regelbaren Ofen "O" beheizt. B stellt ein zusätzliches Gefäß dar, das auf -75° gekühlt wird und dazu dient, etwaiges NH_3 abzufangen, falls es nicht völlig im Gefäß A kondensiert werden sollte. Ferner soll es Feuchtigkeit von A und R fernhalten. Das Gefäß B ist über ein P_4O_{10}-Trockenrohr mit der Aussenatmosphäre verbunden. NH_3 und N_2 wurden so getrocknet, wie es im ersten Teil dieser Arbeit mitgeteilt

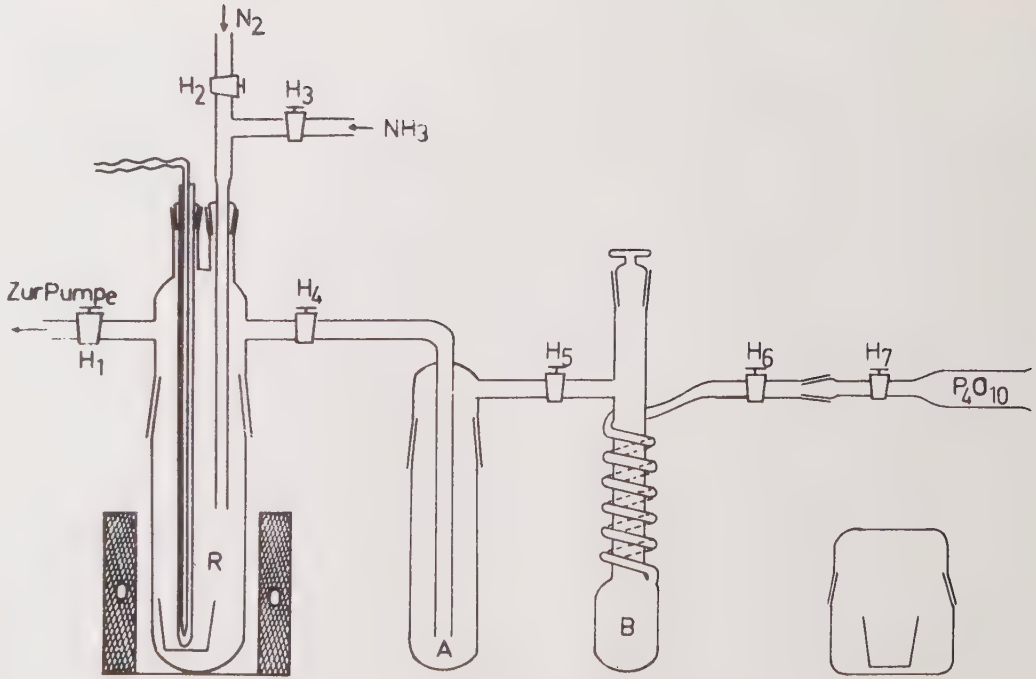


Abb. 25

Apparatur zur Darstellung der Imidoverbindungen

worden war. Das Thermoelement (Fe-Konstantan) befand sich in einem einseitig geschlossenen Ni-Röhrchen+. Der große Schliff des Aufsatzes von R wurde mittels einer übergewickelten von Wasser durchflossenen Bleispirale gekühlt. Die ganze Anordnung ist aus Abb.25, S.84 ersichtlich.

B. E X P E R I M E N T E L L E R T E I L

a) Darstellung von Natriumamid:

Zur Darstellung von $NaNH_2$ wurde dieselbe Apparatur nach Abb.25, S.84 benutzt. Nach Einsetzen eines 20 ml Ni-Tiegels in Gefäß R, wurde das Thermoelement gegen einen Normalschliffstopfen ausgetauscht. Darauf wurde die ganze Apparatur evakuiert und mit Stickstoff gefüllt, Durch den einzigen offenen Hahn H_2 strömt N_2, und durch einen Trichter mit langem Auslauf, der jetzt an Stelle des Glasstopfens auf R saß, wurden ca. 4-5 g reines Na unter gelindem Erwärmen in N_2-Atmosphäre in den Tiegel gefüllt. Danach konnte das Thermoelement, das durch einen Gummistopfen bis auf den Tiegelboden reichte, eingesetzt werden. Bei geschlossenem Hahn H_2 wurde nunmehr statt N_2, NH_3 über H_4 - H_7 durch das Gefäß R geleitet, das dabei nach langsamen Anheizen 2-3 Stunden auf 300-350° gehalten wurde. Dabei reagierte

$$Na + NH_3 \longrightarrow NaNH_2 + \frac{1}{2} H_2.$$

Nach dem Abkühlen wurde mit N_2 gefüllt, und alle Hähne ausser H_2 wurden geschlossen. Das Reaktionsgefäß wurde ausgetauscht, und das gebildete Amid in die trockene N_2-Atmosphäre einer "dry-box" gebracht.

Darstellung von $Si(NH)_2$:

Bezüglich der Darstellung von $Si(NH)_2$ sei auf den Teil I, S.14 verwiesen.

+ Ag- oder Korundrohre werden durch KNH_2 bzw. $NaNH_2$ angegriffen.

b) Reaktion zwischen $NaNH_2$ und $Si(NH)_2$.

Frisch[+] dargestelltes $NaNH_2$ und $Si(NH)_2$ wurden genau im Verhältnis 1:1 gemischt und das Gemisch im Ni-Tiegel in das Reaktionsgefäß R gebracht. Alle diese Operationen wurden in der N_2-Atmosphäre einer "dry-box" vorgenommen. Währenddessen wurde der Hauptteil der Apparatur evakuiert und anschließend mit N_2 gefüllt. Dabei wurde das Gefäß A mit fl. Luft gekühlt und B mit einer Kältemischung von ca. -75°C. Jetzt konnte das Gefäß R an die Apparatur angeschlossen, und gleichzeitig das Thermoelement in R eingesetzt werden, wie in der Abb.25, S.84 beschrieben. Der N_2-Strom wurde etwas gedrosselt, und das Reaktionsgefäß R langsam auf 300°C gebracht, die konstant gehalten wurden. Schon bei 200°C zeigte sich, daß die Reaktion unter NH_3-Entwicklung beginnt, jedoch läuft sie nur vollständig ab, wenn ca. 2 Stunden auf 300° erhitzt wird. Am Ende der Reaktion wurde der Ofen abgeschaltet, und eine Stunde lang sorgte ein schwacher N_2-Strom dafür, daß das ganze NH_3 aus R entfernt wurde. Das Gefäß R wurde ausgetauscht, und das Trockenrohr C durch eine Glasverbindung ersetzt, deren Ende in eine vorgelegte $\frac{n}{10}$ HCl-Lösung eintauchte. Beim langsamen Erwärmen der Gefäße A und B auf Raumtemperatur destillierte das NH_3 in die HCl und wurde wie üblich bestimmt.

In der vorstehend beschriebenen Weise wurden eine Reihe von Versuchen durchgeführt. Das Verhältnis von $NaNH_2$ zu $Si(NH)_2$ wurde dabei variiert, und zwar: 2:1; 3:1; 4:1; 5:1; und 6:1.
Die Ergebnisse gehen aus der folgenden Tabelle 25 hervor.

+ Das Amid muß frisch hergestellt sein, sonst läuft bei 200°C eine heftige Reaktion ab, und das Röntgendiagramm zeigt völlig verschiedene Linien.

Tabelle 25

Nr.	$NaNH_2$ m Mol	$Si(NH)_2$ m Mol	Molverhältnis	NH_3 entw. m Mol	Mol NH_3 / Mol $Si(NH)_2$	Mol NH_3 / Mol $NaNH_2$
1	5,75	5,75	1:1	6,86	1,19	1,19
2	11,60	5,80	2:1	9,45	1,63	0,815
3	9,80	3,27	3:1	6,02	1,84	0,61
4	13,40	3,34	4:1	6,58	1,98	0,50
5	19,50	3,90	5:1	7,90	2,03	0,41
6	22,45	3,74	6:1	8,12	2,17	0,36

c) Darstellung von KNH_2.

Analog dem $NaNH_2$ wurde durch Erhitzen von reinem K-Metall auf 350-400° im Ni-Tiegel unter einem trockenen NH_3-Strom KNH_2 hergestellt. Wegen seiner noch größeren Empfindlichkeit gegenüber O_2 und Feuchtigkeit wurde es für jeden Versuch frisch hergestellt.

d) Reaktion zwischen KNH_2 und $Si(NH)_2$.

Ganz analog wurden auch hierbei eine Anzahl von Gemischen von KNH_2 und $Si(NH)_2$ im Verhältnis 1:1; 2:1; 3:1; 4:1; und 5:1; zusammengestellt. Nach den entsprechenden vorbereitenden Operationen wurden sie in derselben Apparatur im Ni-Tiegel auf 350-360° ca. 3-4 Stunden erhitzt. Das entweichende NH_3 wurde in A kondensiert (s. Abb.25, S.84) und wie üblich bestimmt. Folgende Werte wurden erhalten.

Tabelle 26

Nr.	KNH_2 m Mol	$Si(NH)_2$ m Mol	Molverhältnis	NH_3 entw. m Mol	Mol NH_3 / Mol $Si(NH)_2$	Mol NH_3 / Mol KNH_2
1	7,65	7,65	1:1	7,88	1,03	1,03
2	9,64	4,82	2:1	5,16	1,07	0,535
3	17,15	5,71	3:1	7,20	1,26	0,42
4	30,37	7,59	4:1	14,10	1,86	0,46
5+	31,11	6,22	5:1	12,10	1,95	0,39

+ Das Gemisch wurde ungefähr 6 Std. erhitzt.

e) Allgemeine Eigenschaften der Imidosalze.

Die Verbindungen $Na_2Si_2(NH)_5$, $Na_2Si(NH)_3$, $Na_4Si(NH)_4$, $K_2Si(NH)_3$ und $K_4Si(NH)_4$ sind pyrophor und sehr empfindlich gegenüber Feuchtigkeit. Spuren von O_2 und Feuchtigkeit verwandeln sie zuerst in eine gelbe und schließlich in eine weiße Substanz unter Entwicklung von NH_3. Werden sie in Wasser geworfen, explodieren sie sofort. Aus den Pulverdiagrammen geht hervor, daß es sich um kristalline Produkte handelt.

f) Röntgenuntersuchungen.

Von beiden Reihen der in den vorhergehenden Abschnitten beschriebenen Verbindungen, wurden außerdem asymmetrische Pulveraufnahmen nach M.STRAUMANIS und A.IEVIUS[36] angefertigt. Zur Aufnahme diente ein Siemens-Röntgengerät Kristalloflex II unter Verwendung von mit Ni-gefilterter Cu-K_α-Strahlung. Der Kameraradius betrug 57,4 mm, die Öffnung der Eintrittsblende bzw. der Primärstrahlfänger 1 mm bzw. 2,4 mm. Die zu untersuchenden Substanzen wurden in der "dry-box" unter Stickstoff in dünnwandige Markröhrchen (Ø 0,5 mm) von ca. 15-20 mm Höhe eingefüllt und oberhalb der Substanz mit der Sparflamme zugeschmolzen. Selbstverständlich wurden die Röhrchen aus den bekannten Gründen zuvor einem Vakuum ausgesetzt, und dieses dann durch eine Reinstickstoffatmosphäre ersetzt. Als Filmmaterial fand einseitiger Röntgenfilm Typ K der Firma Perutz Verwendung. In allen Fällen betrug die Belichtungsdauer 5 Std. bei einer Betriebsspannung von 30 KV und einem Röhrenstrom von 24 mA.

Bei den unter b) beschriebenen Verbindungen zeigen die Aufnahmen, daß eine kristalline Substanz entstand, als röntgenamorphe $Si(NH)_2$ mit den kristallinen $NaNH_2$ im Verhältnis 1:1 zur Reaktion gebracht wurde. Die Tatsache, daß hier relativ wenige Linien erschienen, ist entweder auf eine hochsymmetrische Elementarzelle oder auf kleine Gitterkonstanten bzw. auf eine gegenseitige Überlagerung dieser beider Einflüsse zurückzuführen. Mit zunehmenden Gehalt an $NaNH_2$ im Reaktionsgemisch ergab sich ein völlig anderes Liniendiagramm. In einem Winkel von $\vartheta > 45^\circ$ herunter konnten praktisch keine D.-S.-Ringe mehr beobachtet werden, der

Film blieb gleichmäßig dunkel. Die Linien, die dem $NaNH_2$ zuzuordnen sind, traten erst bei einem Verhältnis von $NaNH_2$:$Si(NH)_2$ wie 5:1 bzw. 6:1 in Erscheinung.

Alle Diagramme für die Versuchsreihe unter b) finden sich in der Abb.26, s.w.u.

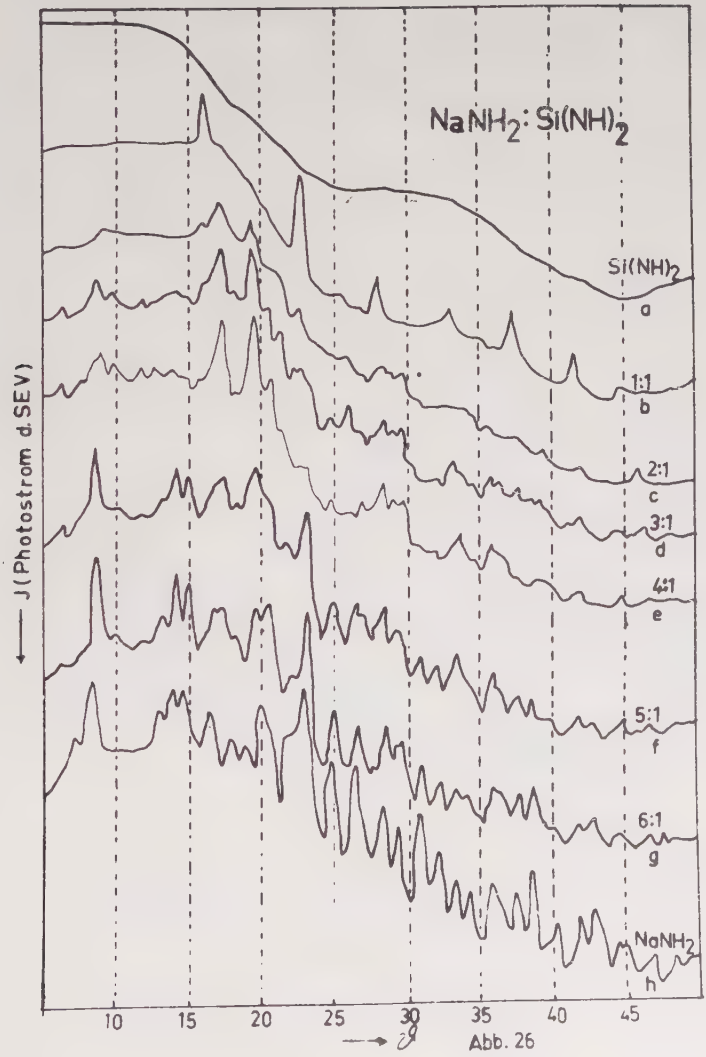


Abb. 26

Die Aufnahmen der unter d) beschriebenen Substanzen, zeigten einige diffuse Ringe, als die Komponenten im Verhältnis 1:1 eingesetzt wurden, dagegen traten bei zunehmenden Gehalt an KNH_2 im Reaktionsgemisch scharfe und definierte Linien auf. Hier waren praktisch nur Linien bis zu einem Winkel von ϑ 30 zu erhalten. War das Verhältnis von KNH_2:$Si(NH)_2$ wie 5:1 treten auch die KNH_2-Linien auf dem Film in Erscheinung.

Da die meisten Diagramme nicht sehr scharf und außerdem sehr linienreich waren, wurde eine Indizierung dieser Aufnahmen nicht vorgenommen, jedoch konnten sie wenigstens qualitativ auf optischem Wege verglichen werden. Das geschah mit Hilfe eines registrierenden Mikrophotometers nach Renniger/Marburg durch Aufzeichnen der Schwärzungskurve, wobei auf der Ordinate der Photostrom (S.E.V.) und auf der Abzisse der Glanzwinkel aufgetragen wird.

Bei den Verbindungen unter b) fand ein Übersetzungsverhältnis, Filmgeschwindigkeit : Registriergeschwindigkeit= 1,0:3,75, Verwendung, für die Verbindungen des Abschnitts d) ein Verhältnis 1:10. Höhe und Breite der Spalte der S.E.V. betrugen in allen Versuchen 2,0 bzw. 0,2 mm. Wegen der Tageslichtempfindlichkeit wurde das Registrierpapier L (Agfa) mit einem besonderen Stabilisator (Agfa) behandelt. Um eine bestimmte Vorstellung über die Lage der Linien zu bekommen, mußte für jede Aufnahme eine geeignete Empfindlichkeit des SEV gewählt werden. Die Intensitäten auf verschiedenen Diagrammen sind daher nicht miteinander vergleichbar. Alle Diagramme für Abschnitt d) sind in der Abb.27, S.91 wiedergegeben.

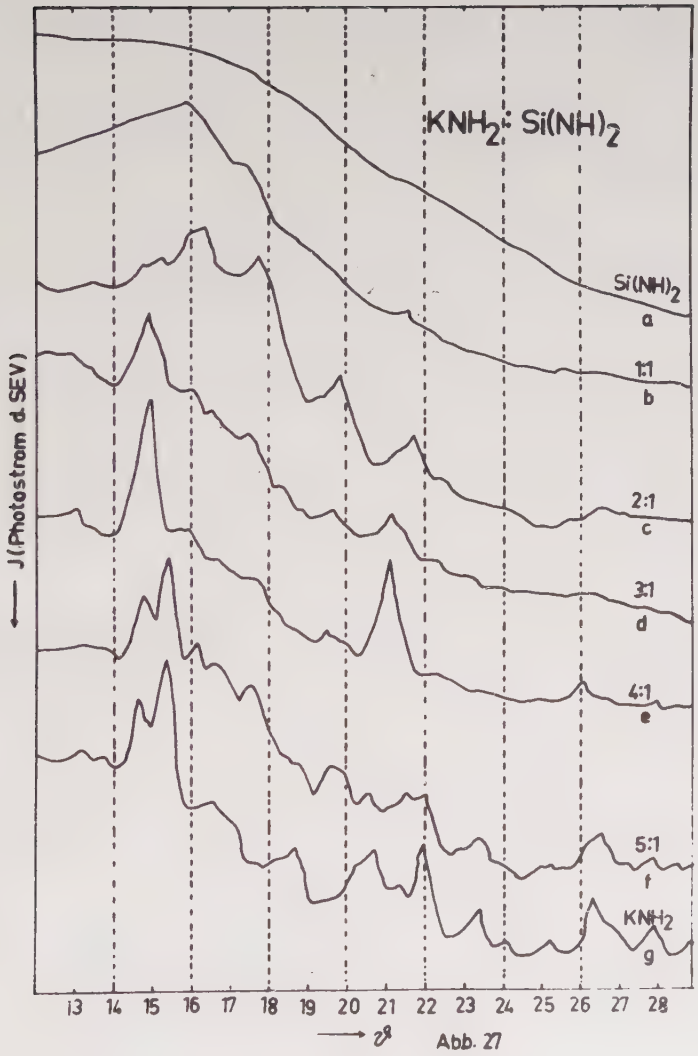

KNH2 : Si(NH)2
Si(NH)2
a
1:1
b
2:1
c
3:1
d
4:1
e
5:1
f
KNH2
g
J (Photostrom d. SEV)
13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28
ϑ

Abb. 27

D I S K U S S I O N

a) Reaktionen zwischen $NaNH_2$ und $Si(NH)_2$.

Die Reaktion zwischen $NaNH_2$ und $Si(NH)_2$ beweist die Existenz mehrerer Imidoverbindungen in Abhängigkeit der $NaNH_2$-Menge im Reaktionsgemisch. So sollte in erster Linie die Verbindung $Na_2Si_2(NH)_5$ erwartet werden, wenn die entsprechenden Komponenten in äquimolaren Mengen zusammengegeben werden:

1) $2\ NaNH_2 + 2\ Si(NH)_2 \longrightarrow Na_2Si_2(NH)_5 + NH_3$.

Der nach vorstehender Gleichung erwartete Betrag an NH_3 ist jedoch geringer als der experimentell ermittelte. Aber auch die Versuche 2 und 3 (vgl. Tab.25, S.87) ergaben, daß der Betrag an NH_3, der während der Reaktion gegeben wird, größer ist, als nach nachstehenden Gleichungen erwartet werden sollte:

2) $2\ NaNH_2 + Si(NH)_2 \longrightarrow Na_2Si(NH)_3 + NH_3$

und 3) $6\ NaNH_2 + 2\ Si(NH)_2 \longrightarrow Na_6Si_2(NH)_7 + 3\ NH_3$.

Das zeigt, daß neben diesen Reaktionen noch andere ablaufen, die für den Mehrbetrag an NH_3 verantwortlich sind. Unter den vorliegenden experimentellen Bedingungen wäre die weitere Zersetzung der gerade entstandenen Imidoverbindungen zu Imidonitriden zu nennen. So kann z.B. Dinatriumdisiliciumpentimid sich weiter zersetzen nach:

4) $Na_2Si_2(NH)_5 \longrightarrow Na_2Si_2N_4H_2 + NH_3$.

Es geht jedoch aus Tab.25, Spalte 6, S.87 hervor, daß der Betrag an NH_3 (Mol NH_3 pro Mol $Si(NH)_2$) ansteigt mit dem Gehalt an $NaNH_2$, und zwar bis das Verhältnis $NaNH_2$: $Si(NH)_2$ wie 4:1 beträgt. Hier erreicht er seinen der Gleichung 5 entsprechenden Maximalwert und bleibt danach praktisch konstant, während das Molverhältnis NH_3:$NaNH_2$ regelmäßig abnimmt (vgl. dazu Tab.25, S.87, Spalte 7). Daraus läßt sich folgern, daß im Versuch Nr.4 (Tab.25), bei dem ein Verhältnis von $NaNH_2$ zu $Si(NH)_2$ wie 4:1 vorlag, die Reaktion wie folgt abläuft:

5) $4\ NaNH_2 + Si(NH)_2 \longrightarrow Na_4Si(NH)_4 + 2\ NH_3$.

Das bedeutet also die Abgabe von zwei Mol NH_3 pro Mol

$Si(NH)_2$ bzw. 0,5 Mol pro Mol $NaNH_2$, was in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden steht. Wie schon erwähnt, blieb bei steigendem $NaNH_2$-Gehalt im Reaktionsgemisch die abgegebene Menge NH_3 (Mol NH_3 pro Mol $Si(NH_2)$ praktisch konstant, wogegen das Verhältnis NH_3 zu $NaNH_2$ weiter abnahm (vgl. dazu Vers.5 und 6, Spalte 6 und 7). Das bedeutet nichts anderes, als daß überschüssiges $NaNH_2$ nicht mit $Na_4Si(NH)_4$ unter Bildung von noch alkalireicheren Verbindungen reagiert, mithin also unumgesetzt im Gemisch verbleibt. Das geht auch klar aus den Röntgenanalysen hervor.

Der Mehrbetrag an NH_3 erklärt sich also durch die teilweise Zersetzung unter NH_3-Abspaltung. Die aber ist zu erwarten, denn es wird ja längere Zeit bis in die Nähe der Zersetzungstemperatur erhitzt. Nur wenn stöchiometrische Mengen an $NaNH_2$ oder ein Überschuß angewendet werden, bleibt die Zersetzung in bescheidenen Grenzen oder sogar ganz aus. Daß diese Auffassung richtig ist, zeigen die folgenden Versuche mit dem reaktionsfähigeren KNH_2. Hier tritt die Zersetzungsreaktion zurück, und die gefundenen NH_3-Werte entsprechen nicht nur beim $K_4Si(NH)_4$ den theoretisch aus den Reaktionsgleichungen zu fordernden.

b) Reaktionen zwischen KNH_2 und $Si(NH)_2$.

Für die Reaktionen des Systems KNH_2 - $Si(NH)_2$ (vgl. Tab.26, S.87) lassen sich nun auf Grund der Ergebnisse ganz analoge Aussagen machen. Bei Versuch 1, wo äquimolare Mengen zur Reaktion gelangten, war der Betrag des entwickelten NH_3 fast doppelt so hoch wie für die Bildung von $K_2Si_2(NH)_5$ erwartet wurde. Eine Erklärung dafür wurde schon in Abschnitt a) gegeben. Aus dem Versuch 2 geht hervor, daß eine definierte Reaktion nach:

$$2\ KNH_2 + Si(NH)_2 \longrightarrow K_2Si(NH)_3 + NH_3$$

abläuft.

Somit sollte der NH_3-Betrag 0,5 bzw. 1 Mol pro Mol KNH_2 bzw. $Si(NH)_2$ sein, was in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen ist (Vers.2, Spalte 6 und 7). Wurde der KNH_2-Zusatz weiter erhöht, so erwies sich die abgegebene NH_3-Menge als viel zu gering, als daß sie bei der Bildung einer Verbindung wie $K_6Si_2(NH)_7$ entstanden sein könnte.

Wahrscheinlich ist sie der teilweisen Bildung von $K_4Si(NH)_4$ zuzuschreiben, das ausschließlich entsteht, wenn die notwendige Menge KNH_2 zugegen ist. Versuch Nr.4 zeigt, daß auch tatsächlich bei einem Verhältnis von KNH_2 zu $Si(NH)_2$ wie 4:1 die Reaktion entsprechend

$$4\ KNH_2 + Si(NH)_2 \longrightarrow K_4Si(NH)_4 + 2\ NH_3$$

abläuft, d.h. das abgegebene NH_3, pro Mol KNH_2 bzw. $Si(NH)_2$ ist mit 0,5 bzw. 2,0 Mol in guter Übereinstimmung mit den tatsächlichen Befunden. Überschüssiges KNH_2, das darüber hinaus zugegeben wurde, reagiert in keiner Form weiter, was außerdem aus den Röntgenanalysen ersichtlich ist.

c) Röntgenuntersuchungen.

Die Abb.26, S.89 zeigt, daß das röntgenamorphe $Si(NH)_2$ (s. Kurve a) mit dem kristallinen $NaNH_2$ (Kurve h) beim Erhitzen auf 300°C in verschiedenen Ausgangsmengen einige definierte Verbindungen bildet. Die beiden Verbindungen $Na_2Si_2(NH)_5$ und $Na_4Si(NH)_4$ deren Existenz auch klar aus den Photometerkurven b) und e) ersichtlich ist, werden sehr wahrscheinlich dann gebildet, wenn die molaren Verhältnisse von $NaNH_2$:$Si(NH)_2$ wie 1:1 bzw. 4:1 eingestellt werden. Aus der Kurve c) läßt sich nicht darauf schließen, ob eine neue Verbindung der Zusammensetzung $Na_2Si(NH)_3$ in reiner Form existiert oder ob es sich um ein Gemisch von $Na_2Si(NH)_3$ und $Na_4Si(NH)_4$ handelt. Es sind lediglich Linien der Verbindung 4:1 und noch einige Ansätze von Linien der Verbindung 1:1 erkennbar. Wenn die $NaNH_2$-Menge weiter erhöht wird, werden keine alkalireicheren Verbindungen gebildet und das $NaNH_2$ bleibt unverändert, wie eindeutig aus den Diagrammen (s. Kurve f) und g) hervorgeht. Das Verhältnis $NaNH_2$ zu $Si(NH)_2$ war hierbei 5:1 bzw. 6:1.

Die Photometerkurven für die Verbindungen im System KNH_2-$Si(NH)_2$ sind in der Abb.27, S.91 zu sehen. Bei den molaren Verhältnissen KNH_2 zu $Si(NH)_2$ wie 2:1 und 4:1 resultiert $K_2Si(NH)_3$ und $K_4Si(NH)_4$, von denen ersteres weniger ausgeprägt kristallin ist als letzteres.(Vgl. dazu Kurve c) und e). Die Kurve b) (Reaktionsteilnehmer lagen

hierbei in äquimolaren Mengen vor) weist nicht die Existenz einer neuen Verbindung $K_2Si_2(NH)_5$ analog zu $Na_2Si_2(NH)_5$ aus. Es lassen sich jedoch einige diffuse Linien dem $K_2Si(NH)_3$ zuordnen. Aus den beiden Maxima in der Kurve d) geht hervor, daß die Bildung der Verbindung $K_4Si(NH)_4$ in diesem Stadium (KNH_2:$Si(NH)_2$ = 3:1) schon begonnen hat. Das wird noch deutlicher bei der Kurve e), wo die molaren Konzentrationen der Komponenten genau der Formel $K_4Si(NH)_4$ entsprechen. Die Störungen durch das Diagramm des KNH_2 traten in erster Linie immer dann zutage, wenn das Verhältnis 5:1 betrug, und machten damit besonders deutlich, daß eine weitere Reaktion zwischen den Kpmponenten nicht stattfindet. Um für jeden Kurvensatz die gleichen experimentellen Bedingungen einzuhalten, wurden die Reaktionsteilnehmer vorher auf 300° bzw. 350° erhitzt. Ihre Aufnahmen ergeben die Kurven Abb.26, a) und h), sowie Abb.27 a) und g) wieder.

Z U S A M M E N F A S U N G

1) Die Ammonolyse von $SiCl_4$ zeigt, daß auch bei niedriger Temperatur nur Siliciumdiimid entsteht, das bis 300° stabil ist. Tensimetrische Untersuchungen beweisen, daß die Verbindungen $Si(NH_2)_4$ und $Si(NH_2)NH$ auch unterhalb -60° nicht existieren.

2) Die Ammonolyse von $AsCl_3$ in fl. NH_3 läuft nach folgender Gleichung ab:

$$2\ AsCl_3 + 9\ NH_3 \longrightarrow As_2(NH)_3 + 6\ NH_4Cl.$$

Durch tensimetrische Untersuchungen wird gezeigt, daß As(III)imid nur unterhalb -40° beständig ist, NH_3 verliert, während es langsam Raumtemperatur annimmt und dabei in ein Produkt der Formel $As_3N_4H_3$ übergeht. Bei 250°C bildet sich Arsennitrid:

$$3\ As_2(NH)_3 \xrightarrow[-\ NH_3]{+20^\circ} 2\ As_3N_4H_3 \xrightarrow[-\ 2NH_3]{+250^\circ} 6\ AsN.$$

3) Die Ammonolyse von $SbCl_3$ läuft nur teilweise ab:

$$SbCl_3 + 3\ NH_3 \longrightarrow Sb(NH)Cl + 2\ NH_4Cl\ .$$

Das Reaktionsprodukt verliert beim Waschen mit fl. NH_3 nur langsam Cl und wandelt sich in SbN um.

4) Zwischen $BiCl_3$ und fl. NH_3 läuft keine Ammonolyse ab. Bei Raumtemperatur kann ein Ammoniakat der Zusammensetzung $BiCl_3 \cdot 3\ NH_3$ identifiziert werden.

5) Durch konduktometrische Titration in fl. NH_3 mit KNH_2 wird die Existenz von $K_2Si(NH)_3$ und $K_4Si(NH)_4$ aufgezeigt.

Analog wird die Existenz der Verbindungen $KB(NH)_2$ und $KAs(NH)_2$ nachgewiesen, desgleichen ergibt die Titration von PCl_3 die Verbindungen $KP(NH)_2$ und $K_3P(NH)_3$.

6) Durch Erhitzen von $NaNH_2$ und $Si(NH)_2$ in verschiedenen Molverhältnissen auf 300°C können unter definierten Bedingungen $Na_2Si_2(NH)_5$ und $Na_4Si(NH)_4$ synthetisiert werden. Überschüssiges $NaNH_2$ reagiert nicht weiter, wie durch Aufnahme von Röntgendiagrammen gezeigt wird. In analoger Weise entstehen die Verbindungen $K_2Si(NH)_3$ und $K_4Si(NH)_4$ bei 350°, die entsprechend untersucht wurden.

Literaturverzeichnis

1) E.C. Franklin, J.Amer.chem.Soc.27, 826, (1905); 34, 1497, (1912); Z.anorg.allg.Chem.46, 1-35, (1905).

2) Persoz, Ann.Chim.Phys.[2]44, 315-25, (1830).

3) Schützenberger, C.R.hebd.Séances Acad.Sci. 89, 644-46, (1879); 92, 1508-11, (1881).

4) Besson, C.R.hebd.Séances Acad.Sci. 110, 240-42, (1890).

5) L. Gattermann, Ber.dtsch.chem.Ges.22, 194, (1889).

6) F. Lengfeld, Am.Chem.J.21, 533, (1899).

7) M. Blix, W. Wirbelauer, Ber.dtsch.chem.Ges.36, 4225, (1903).

8) E. Vigouroux, C. Hugot, C.R.hebd.Séances Acad.Sci. 136, 1670, (1903).

9) A. Stock, F. Zeidler, Ber.dtsch.chem.Ges.56, 992, (1923).

10) R. Schwarz, W. Sexauer, Ber.dtsch.chem.Ges.59, 333-37, (1926).

11) M. Billy, C.R.hebd.Séances Acad.Sci. 242, 137-39, (1956); Angew.Chem.73, 682, (1961).

12) O. Glemser, P. Naumann, Z.anorg.allg.Chem.298, 134-41, (1959).

13) C. Hugot, C.R.hebd.Séances Acad.Sci. 139, 54-56, (1904).

14) H. Remy, G. Tiedemann, Naturwissenschaften, 47, 178, (1960).

15) P. Naumann, Ber.dtsch.chem.Ges.37, 4332, 43,(I),320,(1910)./ (1904).

16) R. Schwarz, A. Jeanmaire, Ber.dtsch.chem.Ges.65,[B] 1662, (1932).

17) Déhérain, C.R.hebd.Séances Acad.Sci. 54, 725, (1862).
18) Muir, J.Chem.Soc.29, 147, (1876).
19) Rammelsberg, Pogg.Ann.48, 168, (1839).
20) R. Schwarz, H. Striebich, Z.anorg.allg.Chem.223, 399, (1935).
21) W. Eitel, Physikalische Chemie der Silikate, Johann Ambrosius Barth-Verlag, Leipzig, 2.Auflage,(1941).
22) L. Cambi, G.G. Monselise, Gazz.Chim.ital.66, 696, (1936).
23) G.G. Monselise, Gazz.Chim.ital.67, 748, (1937); Atti X Congr.int.chim.Roma 2, 732, (1938).
24) A. Weiss, G. Rocktäschel, Z.anorg.allg.Chem.307, 1-6, (1961).
25) R. Juza, H.H. Weber, E.M. Simon, Z.anorg.allg.Chem.273, 48-64, (1953).
26) G.F. Hüttig, Z.anorg.allg.Chem.114, 161, (1920).
27) J. Goubeau, Angew.Chem.69, 77, (1957).
28) I. Haiduc, Bull.Soc.Chim.3, 489, (1960).
29) E.C. Franklin, Kraus, Am.Chem.J.20, 827, (1898).
30) E. Zintl, J.Goubeau, W. Dullenkopf, Z.physik.Chem.[A]154, 1-46, (1931).
31) G.W. Watt, J.B. Otto, J.Electrochem.Soc.98, 1-8, (1951).
32) G.W. Watt, D.M. Sowards, J.Electrochem.Soc.102, 46-51, (1955).
33) E. Krone, Dissertation, Berlin,(1960).
34) L.F. Audrieth, Inorg.Synthesis III, 27, (1950).
35) Titherley, J.Chem.Soc.65, 504, (1894).
36) M. Straumanis, A. Ievius, Die Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten nach der asymmetrischen Methode, Springer-Verlag, Berlin, (1940).

An dieser Stelle möchte ich meinen Dank und meine Verbundenheit gegenüber Prof. Dr. P.W. Schenk dafür ausdrücken, daß er mir dieses Thema zur Bearbeitung überlassen hat. Seine Ratschläge und seine praktische Anleitung waren meiner Arbeit stets förderlich. Gleichzeitig möchte ich auch dem Direktor des Instituts für Anorganische Chemie an der F.U. Berlin, Herrn Prof. Dr. K.F. Jahr für die freundliche Unterstützung danken, die mir im Institut zuteil wurde. Herrn Dr. Hartwich vom Akademischen Außenamt der F.U., dem Deutschen Akademischen Austauschdienst in Bonn und der Kalichemie A.G. bin ich wegen der finanziellen Hilfe zu Dank verpflichtet.

L E B E N S L A U F

Am 2. Juli 1928 wurde ich als Sohn des Landwirts Pt. Dwarika Tiwari und seiner Ehefrau Gaura Devi in Mizapur, (U.P.), Indien geboren. Im Jahre 1947 legte ich die "High School Examination" an der J.N. High School in Benares ab. Vom Juli 1947 bis zur "Intermediate Examination" besuchte ich das C.M. Anglobengali College. Anschliessend begann ich an der Benares Hindu University zu studieren und bestand dort 1952 die B.Sc. Prüfung. Zwei Jahre darauf legte ich die M.Sc. Prüfung an derselben Universität ab und begann meine Dissertation über das Thema "Studies on some aspects of the Chemistry of Titanium" bei Dr. S. Prasad, D.Sc. Reader in inorganic Chemistry B.H.U., Indien. 1958 promovierte ich zum Doctor of Philosophy in der Fachrichtung Chemie.

Im März 1958 kam ich nach Deutschland und wurde an der Freien Universität Berlin immatrikuliert, wo ich am Institut für Anorganische Chemie unter Leitung von Prof. P.W. Schenk vorliegende Arbeit anfertigte.